

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283627

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 10/40

(21)Application number : 11-021809

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.01.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI NAOYA  
KAWAKAMI SOICHIRO  
YAMAMOTO TOMOYA

(30)Priority

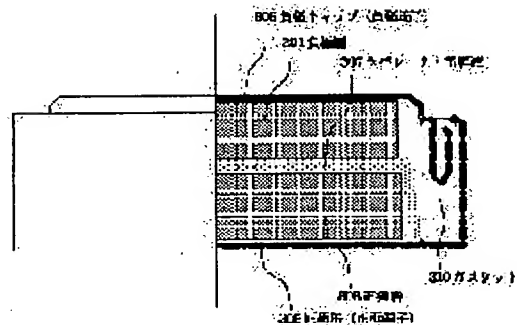
Priority number : 10 18931    Priority date : 30.01.1998    Priority country : JP

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery of a high capacity, having a long cycle lifetime, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: A lithium secondary battery comprises at least a negative electrode 301, a positive electrode 303 and an electrolyte 307, in which an oxidation/ reduction reaction of a lithium ion is used for charging/discharging. An electrode having active material which has at least an amorphous phase and 0.48 degree or more of a half-width of the peak at which a highest diffraction intensity appears at an X-ray diffraction angle  $2\theta$  in an X-ray diffraction chart representing the diffraction ray intensity at  $2\theta$  and which is composed mainly of a material including one or more elements selected from a group of cobalt, nickel, manganese and iron, is used as the negative electrode 301 and/or the positive electrode 303.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**BEST AVAILABLE COPY**

- ▼ [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283627

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	4/58
	4/02		4/02
			C
			D
	4/04		4/04
	10/40		10/40
			A
			Z
審査請求 未請求 請求項の数44 O L (全 26 頁)			

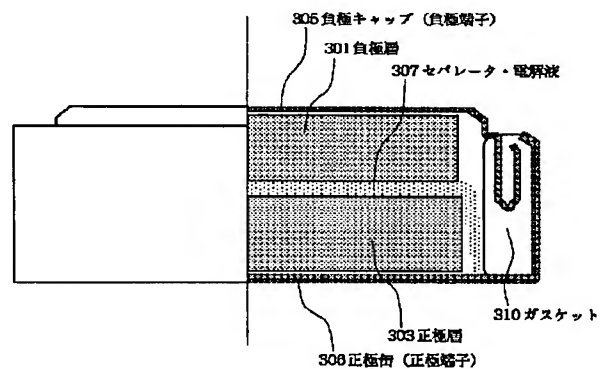
(21) 出願番号	特願平11-21809	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成11年(1999)1月29日	(72) 発明者	小林 直哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-18931	(72) 発明者	川上 総一郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32) 優先日	平10(1998)1月30日	(72) 発明者	山本 智也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、かつサイクル寿命が長い、リチウム二次電池及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも負極(301)、正極(303)、電解質(307)からなり、リチウムイオンの酸化還元反応を充放電に利用したリチウム二次電池において、少なくとも非晶質相を有し、X線回折角度 $2\theta$ に対する回折線強度を取ったX線回折チャートにおける $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上である活物質であって、非晶質相を有しかつコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から少なくとも選択される一種以上元素を含む材料を成分とする、活物質を有する電極を、該負極(301)及び/又は該正極(303)として用いたリチウム二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも負極、正極、電解質からなり、リチウムイオンの酸化還元反応を充放電に利用したリチウム二次電池において、少なくとも非晶質相を有し、X線回折角度 $2\theta$ に対する回折線強度を取ったX線回折チャートにおける $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上である活物質であって、非晶質相を有しかつコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から少なくとも選択される一種類以上の元素を含む材料を成分とする、活物質を有する電極を、該負極及び／又は該正極として用いたリチウム二次電池。

【請求項2】 前記非晶質相を有する化合物を成分とする活物質を有する電極を正極に用いたことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記非晶質相を有する化合物を成分とする活物質を有する電極を負極に用いたことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記非晶質相を有する化合物を成分とする活物質を有する電極を正極及び負極の夫々に用い、かつ該活物質が正極と負極で異なる組成から構成されることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記正極が、電池放電状態でリチウムを含有する請求項2又は4記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記負極が、電池充電状態でリチウムを含有する請求項3又は4記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記活物質が、前記コバルト、ニッケル、マンガン、及び鉄から選択される少なくとも一種以上の元素を含む材料と、リチウム電池の充放電反応中に該活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料との複合体であり、該活物質を有する電極が正極であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記活物質が、前記コバルト、ニッケル、マンガン、及び鉄から選択される少なくとも一種以上の元素を含む材料と、リチウム電池の充放電反応中に該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料との複合体であり、該活物質を有する電極が負極であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記活物質の結晶子サイズが、 $200\text{Å}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記活物質の $(003)$ 面のX線回折強度が $(104)$ 面のX線回折強度に対して2倍以上であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 定電流放電時の電池電圧が放電容量に対して曲線状に変化しプラトー領域がないことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 蓄電容量に対する開放電圧がプラトー

領域がないことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 少なくとも負極、正極、電解質からなり、リチウムイオンの酸化還元反応を充放電に利用した二次電池において、負極が、少なくとも非晶質相を含有し、X線回折で $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上であり、非晶質相を有した金属元素及び炭素から選択される少なくとも一種類以上を含む材料と、リチウム電池の充放電反応中に該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性な材料との複合体を活物質として有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項14】 前記正極が、少なくとも非晶質相を有し、X線回折角度 $2\theta$ に対する回折線強度を取ったX線回折チャートにおける $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上である活物質であって、非晶質相を有しかつコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から少なくとも選択される一種類以上の元素を含む材料を成分とする、活物質を有することを特徴とする請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 前記正極が、電池放電状態でリチウムを含有する請求項13又は14記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 前記負極が、電池充電状態でリチウムを含有する請求項13又は14記載のリチウム二次電池。

【請求項17】 前記負極における活物質の結晶子サイズが、 $200\text{Å}$ 以下であることを特徴とする請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項18】 前記非晶質相を有する、金属元素を含む材料が、電気化学反応でリチウム析出時にリチウムと合金化する、Al, Mg, Pb, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sn, Inからなる群より選択される一種類以上の金属材料であることを特徴とする請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 前記非晶質相を有する、金属元素を含む材料が、電気化学反応でリチウム析出時にリチウムと合金化しない、Ni, Co, Ti, Cu, Ag, Au, W, Mo, Fe, Pt, Crからなる群より選択される少なくとも一種類以上の金属材料であることを特徴とする請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項20】 前記非晶質相を有する炭素材料が、黒鉛骨格構造を有する炭素からなることを特徴とする請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項21】 結晶性の材料に物理エネルギーを付与することによって非晶質相を有した材料を調製し、該非晶質相を有した材料を正極活物質及び／又は負極活物質に用いて電極を形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項22】 前記結晶性の材料が、コバルト、ニッ

ケル、マンガン、鉄から選択される一種以上元素を含有する結晶性材料である請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項23】 リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料を、前記結晶性の材料に混合して非晶質相を有した材料を調製し、該非晶質相を有した材料を正極活物質に用いることを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項24】 前記リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料として、標準電極電位が卑である金属を用いる請求項23記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項25】 前記リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料として、炭素材料を用いる請求項23記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項26】 前記リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料として、遷移金属化合物を用いる請求項23記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項27】 リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料を、前記結晶性の材料に混合して非晶質相を有した材料を調製し、該非晶質相を有した材料を負極活物質に用いることを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項28】 前記リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料として、標準電極電位が貴である金属を用いる請求項27記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項29】 前記リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料として炭素材料を用いる請求項27記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項30】 前記リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料として遷移金属化合物を用いる請求項27記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項31】 前記リチウム電池の充放電反応中に前記リチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性な材料として遷移金属化合物を用いる請求項27記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項32】 前記結晶性の材料に前記物理エネルギーが、回転体内から受ける遠心力によって与えられることを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項33】 前記結晶性の材料に前記物理エネルギーを付与した後、加熱処理を行うことを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項34】 前記結晶性の材料に前記物理エネルギーを付与する際、同時に加熱処理を行うことを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項35】 前記結晶性の材料に前記物理エネルギーを付与する方法として、前記結晶性の材料を収納した容器を回転させることを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項36】 前記結晶性の材料に前記物理エネルギーを付与する際の雰囲気、酸化雰囲気、還元雰囲気、又は不活性ガス雰囲気であることを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項37】 前記結晶性の材料に前記物理エネルギーを付与する際の酸化雰囲気が、酸素、オゾン、空気、水蒸気、アンモニアガスから選択される一種以上ガスのガスにより形成されている請求項36記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項38】 前記結晶性の材料に前記物理エネルギーを付与する際の還元雰囲気が、水素、不活性ガスと水素の混合ガスであることを特徴とする請求項36記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項39】 前記結晶性の材料に物理エネルギーを付与する際の不活性ガス雰囲気が、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスから選択される一種以上ガスのガスであることを特徴とする請求項36記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項40】 前記結晶性の材料に物理エネルギーを付与した後、更に酸素プラズマあるいは窒素プラズマ処理することを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項41】 前記物理エネルギーを付与した後の材料を冷却することを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項42】 前記加熱した後の材料に対して、冷却することを特徴とする請求項33又は34記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項43】 前記調製された非晶質相を有した材料のX線回折ピークの(003)面あるいは(104)面の半価幅を、非晶質に変化させる前の前記結晶性の材料の半価幅に対して10%以上増加させることを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項44】 前記調製された非晶質相を有した材料の結晶子サイズを、非晶質に変化させる前の前記結晶性の材料の結晶子サイズに対して50%以下の大きさに変化させることを特徴とする請求項21記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池及びその二次電池と製造方法に関する。より詳細には、二次電池の充放電の繰り返しによって発生する電極活物質の膨張収縮による電極インピーダンス上昇を抑制して長寿命化したリチウム二次電池及びその製造方法に関する。また、リチウムイオンのインターカーレート及びデインターカーレートできるサイトを増加させたことによって正極及び負極を高容量化した高エネルギー密度のリチウム二次電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、大気中に含まれる $\text{CO}_2$ ガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じると予測されている。火力発電所は、化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、 $\text{CO}_2$ ガス量を多量に排出する為、新たな火力発電所を建設することが難しくなっている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。

【0003】また、 $\text{CO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CH}$ などを含む大気汚染に係わる物質を排出しないという特徴を有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話などのポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0004】小型・軽量で高性能な二次電池としては、黒鉛層間化合物を二次電池の負極に応用する例がJOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY 117, 222 (1970)に報告されて以来、例えば、炭素材を負極活物質に、リチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に用い、炭素材の層間に充電反応でリチウムイオンをインターカーレートして蓄えるロッキングチェア型二次電池いわゆる“リチウムイオン電池”の開発が進み、実用化されている。このリチウムイオン電池では、ゲスト材料であるリチウムイオンを層間にインターカーレートできる、ホスト材料である炭素材を負極に用いることによって、充電時のリチウムのデンドライト成長を抑えて、充放電サイクルにおいて長寿命を達成している。

【0005】上述のリチウムイオン電池では長寿命の二次電池を達成できることから、更に負極に各種の炭素材を応用する提案及び研究も盛んに行われている。特開昭62-122066では、水素 / 炭素の原子比が0.15未満、(002)面の面間隔が0.337ナノメートル以上、c軸の結晶子の大きさが15ナノメートル以下である炭素材料を負極に用いた二次電池が提案されている。また、特開昭63-217295では、(002)面の面間隔が0.370ナノメートル以上、真密度が1.70g/ml未満、かつ空気気流中における示差熱分

析で700℃以上に発熱ピークを有しない、炭素材料を負極に用いた二次電池が提案されている。各種炭素材の電池負極への応用する研究例として、電気化学, Vol. 57, p. 614 (1989)では炭素繊維、第34回電池討論会講演要旨集, p. 77 (1993)ではメソフェーズ微小球体、第33回電池討論会講演要旨集, p. 217 (1992)では天然グラファイト、第34回電池討論会講演要旨集, p. 77 (1993)ではグラファイトウィスカー、電気化学協会第58回大会講演要旨集, p. 158 (1991)ではフルフルリアルコール樹脂の焼成体が報告されている。

【0006】しかし、リチウムを貯蔵する負極活物質として炭素材を用いるリチウムイオン電池では、充放電の繰り返し中安定して取り出せる放電容量(リチウムのデインターカーレート)が、黒鉛層間化合物の理論容量を越えるものはまだ得られていない。すなわち炭素原子6個に対して1個のリチウム原子を蓄えられる黒鉛層間化合物の理論容量を越えるものはまだ得られていない。したがって、炭素材を負極活物質としているリチウムイオン電池は、サイクル寿命は長い、金属リチウムそのものを負極活物質に使用するリチウム電池のエネルギー密度には及ばない。仮に、充電時にリチウムイオン電池の炭素材負極に理論容量以上のリチウム量をインターカーレートしようとした場合には、炭素材負極表面にリチウム金属がデンドライト(樹枝)状に成長し、最終的には充放電サイクルの繰り返しで負極と正極間の内部短絡に至るので、グラファイト負極の理論容量を越える“リチウムイオン電池”では実用化するに十分なサイクル寿命が得られていない。

【0007】これに対し、金属リチウムを負極に用いた高容量のリチウム二次電池の実用も望まれているが、実現には至っていない。その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して電極上に絶縁膜を形成し、これが原因で充放電の繰り返しによってリチウム金属がデンドライト(樹枝)状に成長し、負極と正極間の内部短絡を引き起こし寿命に至ることにあると、一般的に考えられている。

【0008】また、上述のリチウムのデンドライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡によって短時間に消費されることによって発熱したり、電解液の溶媒が分解してガスを発生することによって内圧が高まったりして電池を破損してしまう場合もある。

【0009】上述の金属リチウム負極の問題点である、金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒とが反応するのを抑えるために、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法も提案されている。しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形

電池の作製ができないこと、サイクル寿命が思ったほど延びないこと、金属リチウムを負極に用いた電池に匹敵するエネルギー密度は得られないこと、などの理由から、広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

【0010】特開平5-190171、特開平5-47381、特開昭63-114057、特開昭63-13264号公報では負極に各種リチウム合金を使用する案、及び特開平5-234585ではリチウム表面にリチウムと金属間化合物を生成しにくい金属粉を設ける案が提案されているが、いずれも負極の寿命を飛躍的に伸ばす決定的な方法となり得ていない。

【0011】一方、JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 22 (1992) 620-627には、リチウム一次電池よりエネルギー密度が劣るが、表面がエッチングされたアルミニウム箔を負極として用いた高エネルギー密度のリチウム二次電池の報告が掲載されている。しかし、充放電サイクルを実用域まで繰り返した場合、アルミニウム箔が膨脹収縮を繰り返し、亀裂が入ってしまい、集電性が低下するとともにデンドライトの成長が起こり、実用レベルで使用可能なサイクル寿命を有する二次電池は得られていない。

【0012】このような事情から、現在実用化されている炭素材負極より長寿命でかつ高エネルギー密度の負極材料の開発が熱望されている。

【0013】更に、高エネルギー密度のリチウム二次電池を実現するには、負極のみならず正極材料の開発も必須である。現状では、正極活物質としてリチウムイオンを層間化合物に挿入(インターカレート)したリチウム遷移金属酸化物が主に使用されているが、理論容量の40~60%の放電容量しか達成されていない。特に実用化電池として長サイクル寿命の電池を得ようとする、理論容量に対してできるだけ少ない量しか充放電できず、高容量化に反する。これは、例えば第34回電池討論会2A04(p39-40)よりコバルト酸リチウムを例にとると、コバルト酸リチウムを充電してリチウムをデインターカレートしていくと3/4を超えたあたりで結晶構造が単斜晶から六方晶へ変化する。その際、C軸が極端に縮むため、次の放電以降リチウムの可逆性が極端に悪くなりサイクル特性が悪くなる。これはニッケル酸リチウム等においても同様の現象が起こることが知られている。

【0014】この構造変化を抑制する為、例えば第34回電池討論会2A08(p47-48)ではコバルト酸リチウム中のリチウムの一部をナトリウム、カリウム、銅、銀で置換すること等が提案されているが、利用率及びサイクル特性を向上するには至っていない。また、ニッケル酸リチウムに対してはコバルト、マンガン、アルミニウム等の添加が報告されているがいずれも結晶構造変化を抑制し利用率の向上及びサイクル特性を改善させるには至っていない。

【0015】以上のような状況からも解るように、リチ

ウムイオンをゲストとして充放電反応に利用する、“リチウムイオン電池”も含めたリチウム二次電池(以下、本発明ではリチウムイオンの酸化還元反応によるインターカレーションとデインターカレーション反応を電極における充放電反応に利用した二次電池を、炭素材を負極に用いる“リチウムイオン電池”も含めて、リチウム二次電池と呼ぶ)では、実用域のサイクル寿命を備え、かつ現在実用化されている炭素材負極及び遷移金属酸化物正極より更なる高容量な負極及び正極の開発が強く望まれている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、リチウムイオンの酸化還元反応を充放電反応に利用するリチウム二次電池において、高容量な正極あるいは負極を構成する高容量正極活物質あるいは負極活物質を有する電極を備えた二次電池並びにその製造方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、少なくとも負極、正極、電解質からなり、リチウムイオンの酸化還元反応を充放電に利用したリチウム二次電池において、

(a) 少なくとも非晶質相を有しX線回折角度 $2\theta$ に対する回折線強度を取ったX線回折チャートにおける $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上であって、非晶質相を含有しかつコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される少なくとも一種類以上の元素を含む材料を成分とする、活物質を有する電極を、該負極及び/又は該正極として用いたリチウム二次電池である。

【0018】本発明の第二は、少なくとも負極、正極、電解質からなり、リチウムイオンの酸化還元反応を充放電に利用した二次電池において、負極が、

(b) 少なくとも非晶質相を含有し、X線回折で $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上であり、非晶質相を有した金属元素及び炭素から選択される少なくとも一種類以上を含む材料と、リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料との複合体を活物質として有する電極である、リチウム二次電池である。

【0019】また、本発明によると、結晶性の材料に物理エネルギーを付与することによって非晶質相を有した材料を調製し、該非晶質相を有した材料を正極活物質及び/又は負極活物質に用いて電極を形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法、が提供される。

【0020】尚、本発明においては、“活物質”とは電池における充電及び放電の電気化学反応(該反応の繰返し)に関与する物質を総称するものである。

【0021】(作用)本発明によれば、少なくとも負極、正極、電解質から形成され、リチウムイオンの酸化還元反応を充放電に利用したリチウム二次電池において、少なくとも非晶質相を含有し、X線回折角度 $2\theta$ に対する回折線強度を取ったX線回折チャートにおける $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上で、非晶質相を含有し、かつコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から少なくとも選択される一種類以上の元素からなる化合物を活物質として用いた電極を用いることによって、放電容量が大きく、かつサイクル寿命が長いリチウム二次電池を提供することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明における第一及び第二のリチウム二次電池における、具体的な電極の組み合わせによる形態は下記ようになる。

1) 上記少なくとも非晶質相を有し、X線回折角度 $2\theta$ に対する回折線強度を取ったX線回折チャートにおける $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上である活物質であって、非晶質相を有しかつコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される少なくとも一種類以上の元素を含む材料を成分とする、活物質を有する電極(a)を正極に用いたリチウム二次電池。

2) 上記電極(a)を負極に用いたリチウム二次電池。

3) 上記電極(a)を正極及び負極に使い、かつ正極と負極の活物質組成が異なるリチウム二次電池。

4) 上記少なくとも非晶質相を含有し、X線回折で $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上であり、非晶質相を有した金属元素及び炭素から選択される少なくとも一種類以上を含む材料と、リチウム電池の充放電反応中に前記活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性な材料との複合体を活物質として有する電極(b)を負極に用いたリチウム二次電池。

5) 上記電極(a)を正極に使い、上記電極(b)を負極に用いたリチウム二次電池。

【0023】以下、各形態において使用する電極(a)及び(b)について詳細に説明する。電極(a)は、上述したようなX線回折による特性を持ち、非晶質相を有しかつコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から少なくとも選択される一種類以上の元素を含む材料を成分とする、活物質を有するもので、上記1)、2)、3)、5)の形態でリチウム二次電池の正極及び/又は負極に用いる。かかる活物質を構成する非晶質相を有する材料は、好ましくはリチウム電池の充放電反応に関して可逆性がある、即ちリチウムイオンの酸化還元反応を生じさせる、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄から少なくとも選択される一種類以上の元素を含有する結晶性の材料を出発物質とし、これを非晶質化することによって得たものである。かかる活物質は、リチウム二次電池の正極

又は負極に用いた場合、リチウムイオンのインターカーレート及びデインターカーレートできるサイトが増大しており、高容量の正極活物質あるいは負極活物質として機能する。

【0024】また、上記コバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される一種類以上の元素を含有する結晶性の材料の非晶質化の際に、リチウム電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料、またはリチウム電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料を同時に添加して複合化することがより好ましい。このようにして最終的に得られる非晶質相を有する化合物(複合体)は、上述の電気化学的に不活性となる材料を出発物質である結晶性の材料の表面で反応させ、この結晶性材料の結晶性の部分を別の状態、すなわち原子配列を不規則化した非晶質状態にさせたものである。また、場合によっては電気化学的に不活性となる材料が非晶質材料と反応してその内部にまで拡散して結晶性の材料が別の状態になる場合もあると推定される。

【0025】上述したような複合化を採用すると、結晶性材料を非晶質化する速度が速くなる点、また最終的に得られる非晶質相を有する材料(複合体)においてリチウムイオンのインターカーレート及びデインターカーレートできるサイトがより増大する点、更に上記電気化学的に不活性となる材料として導電性のある材料を用いれば、最終的に得られる非晶質相を有する複合体が、リチウム二次電池用として可逆性のある材料(コバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される少なくとも一種の元素からなる材料)の粒子のまわりを上記の電気化学的に不活性となる材料で被覆した構造となり、リチウム二次電池用として可逆性のある材料の導電性を向上させることができる点で有利である。

【0026】このような電極(a)の活物質を構成する非晶質相を有する材料を得るための出発物質としての結晶性材料としては、上記コバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される一種類以上の元素を含有する材料であって(これら金属単体を含む)、好ましくはリチウムイオンを電気化学的に挿入もしくは脱離可能な遷移金属化合物、より好ましくは遷移金属の酸化物、窒化物、硫化物、水酸化物、過酸化物あるいはリチウムを含有した遷移金属の酸化物、窒化物、硫化物、水酸化物過酸化物等が用いられる。また、リチウム以外のアルカリ金属を含有した、上記遷移金属の酸化物や過酸化物あるいは、上記リチウムを含有した遷移金属の酸化物や過酸化物等も用いられる。ここで、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄の化合物は4V級の高電圧を発現するので、このような材料を必須成分として含む活物質を有する電極を用いた二次電池は高エネルギー密度が得られる点が特徴である。また、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄の

化合物は充放電を繰り返しても可逆性を維持し、長寿命の電極である点も有利である。

【0027】かかる材料において、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄に加えて、遷移金属元素、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc, Y, ランタノイド、アクチノイド、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Auを加えることができる。ここで、材料の組成によって、最終的に得られる非晶質相を有する材料を、正極の活物質あるいは負極の活物質に選択して用いる。特に、上記コバルト、ニッケル、マンガン、鉄のうちの元素のみで構成される材料より得る材料については、負極活物質に用いる。

【0028】また、上記コバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される一種以上を含有する結晶性材料から得られる非晶質相を有する材料と好適に複合化される、リチウム電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料、またはリチウム電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料としては、上記コバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される一種以上を含有する材料とは異なる元素構成、組成の材料であって、金属、炭素材料、金属を含む化合物等を用いることができる。

【0029】ここで、電気化学的に不活性となる材料とは、電池（あるいは電極）を充放電（酸化還元）する際、該材料の用いられる電極において①リチウムイオンと反応（インターカーレート-デインターカーレート）しない、②電解液と反応しない、③別の物質に変化しない、例えば添加した金属が酸化物等に変化しない、すなわち添加した金属等が充放電に直接関与（電池充放電中、リチウムのインターカーレート-デインターカーレート反応以外の反応が起こらない事）しないといった性能を備えるものであるが、“リチウム電池の充放電反応中に電気化学的に不活性となる材料”とは、該材料が用いられた電極において上記の要件①～③の全てを満たすものであり、また“リチウム電池の充放電反応中においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料”とは、該材料が用いられた電極において上記の要件①を満たさず、要件②及び③を夫々満たすものであり、用いられる電極及び対極となる電極の材料の電位との関係を考慮して選択して用いることができる。そして、

“リチウム電池の充放電反応中に電気化学的に不活性となる材料”とコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される少なくとも一種の元素からなる材料とを複合化した材料を活物質として有する電極（a）は正極に、また“リチウム電池の充放電反応中においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料”とコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される少なくと

も一種の元素からなる材料とを複合化した材料を活物質として有する電極（a）は負極に用いる。

【0030】上記リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料、または上記リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料として用いる金属としては、電導度が高い材料が望ましい。また、充放電中電解液と反応したり、電解液に溶解しない金属が好ましい。

【0031】上記リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料としての金属材料としては、標準電極電位が卑なものが好ましい、好ましい材質としては、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、カドミウム、コバルト、ニッケル、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属等を挙げることができ、対極となる電極に用いる材料（活物質材料）を考慮して選択して用いることができる。

【0032】また、上記リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料としての金属材料としては、標準電極電位が貴なものが好ましい。好ましい材質としては、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、白金、銀、銅、金、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属等を挙げることができ、対極となる電極に用いる材料（活物質材料）を考慮して選択して用いることができる。

【0033】上記リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料としては、ケッチェンブラックやアセチレンブラック等のカーボンブラックを含む非晶質炭素、天然黒鉛、難黒鉛化炭素等や易黒鉛化炭素等の人造黒鉛等を挙げることができ、対極となる電極に用いる材料（活物質材料）を考慮して選択して用いることができる。アセチレンブラック等のカーボンブラックは一次粒子径がサブミクロンオーダーと小さいので、活物質の表面を被覆するのに適している。一方、上記コバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される少なくとも一種の元素からなる結晶性の材料との複合化の際に、メカニカルグライディングを行うことを考慮した場合、一次粒子径の大きな黒鉛は、粒子1個の重量が重くなるのでカーボンブラックよりも大きなエネルギーが得られるのでメカニカルグライディングが進行し易くより好ましい。

【0034】また、上記リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料として用いる炭素材料としては、ケッチェンブラックやアセチレンブラック等のカーボンブラックを含む非晶質炭素、天然黒鉛、難黒鉛化炭素等や易黒鉛化炭素等の人造黒鉛等

を、対極となる電極に用いる材料（活物質材料）を考慮して選択して用いることができる。

【0035】上記リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料として用いる、金属を含む化合物としては、遷移金属化合物が好適である。具体的には、遷移金属の硝酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物塩、硫酸塩、有機酸塩、酸化物、窒化物、硫化物、硫酸塩、チオ炭酸塩、水酸化物、アルコキシド等を用いることができる。これらの遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Auが挙げられる。特に、第一遷移金属系列であるTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuが好適に用いられる。このような遷移金属化合物については、対極となる電極に用いる材料（活物質材料）を考慮して選択して用いることができる。

【0036】また、上記リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料として用いる、金属を含む化合物としては、電気化学的に正極電位に対して単な電位を持つ材料が好ましい、これは、電気化学的に正極電位に対して単な電位を持つ材料、言い換えればよりリチウム電極電位に近い材料であれば負極側に用いた場合、リチウムイオンを可逆的にインターカーレート及びデインターカーレートできるからである。具体的には、リチウムを含有あるいは含有していないチタン、銅、バナジウム、モリブデン、鉄等の硫化物や酸化物、窒化物等が挙げられ、対極となる電極に用いる材料（活物質材料）を考慮して選択して用いることができる。

【0037】一方、電極（b）は、上述したX線回折による特性を持つ非晶質相を有した金属元素及び炭素から選択される少なくとも一種以上を含む材料と、リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料との複合体を活物質として有するもので、上記4）又は5）の形態でリチウム二次電池の負極に適用される。かかる活物質を構成する複合体は、好ましくは、金属元素及び炭素から選択される少なくとも一種以上を含む結晶性の材料に、リチウム二次電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料を同時に添加して複合化することにより得られる。このようにして最終的に得られる非晶質相を有する複合体では、電極（a）で説明した場合と同様に、上述の電気化学的に不活性な材料は出発物質である結晶性の材料の表面で反応して、この結晶性の材料の結晶性の部分を別の状態、すなわち原子配列を不規則化した非晶質状態にさ

せたものである。

【0038】上述したような複合化を採用すると、電極（a）で説明した場合と同様に、結晶性材料を非晶質化する速度が速くなる点、また最終的に得られる非晶質相を有する材料（複合体）においてリチウムイオンのインターカーレート及びデインターカーレートできるサイトがより増大する点、更に電気化学的に不活性となる材料として導電性のある材料を用いれば、最終的に得られる非晶質相を有する化合物（複合体）が、リチウム二次電池用として可逆性のある材料の導電性を向上させることができる点で有利である。

【0039】また、電極（b）は、リチウム電池の充放電反応中においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料との複合体を成分とする活物質からなる負極としたことで、電池反応中に活物質の不要な分解や不要な酸化膜の形成が抑制され、良好な性能の充放電反応がなされる。

【0040】電極（b）に用いる非晶質相を有する複合体を得るための結晶性の出発原料としては、好ましくはリチウムイオンを電気化学的に挿入もしくは脱離可能な炭素材料、電気化学反応でリチウムと合金化する金属、電気化学反応でリチウムと合金化しない金属、リチウムをインターカーレート及びデインターカーレートできる化合物（金属材料）等を用いることができる。

【0041】具体的には、炭素材料としては、天然黒鉛、難黒鉛化炭素や易黒鉛化炭素等の人造黒鉛等の黒鉛骨格構造を有する炭素が挙げられる。電気化学反応でリチウムと合金化する金属としては、Al, Mg, Pb, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sn, In等が挙げられる。電気化学反応でリチウムと合金化しない金属としてNi, Co, Ti, Cu, Ag, Au, W, Mo, Fe, Pt, Cr等が挙げられる。また、リチウムイオンをインターカーレート及びデインターカーレートできる化合物としては、上記金属の酸化物、窒化物、水酸化物、硫化物、硫酸塩等が挙げられる。具体例としては、リチウムチタン酸化物やリチウムコバルト窒化物（ $Li_{3-x}Co_xN$ ）、リチウムコバルトバナジウム酸化物等が挙げられる。

【0042】また、電極（b）において、非晶質相を有する複合体を得るためのリチウム電池の充放電反応中に当該活物質を用いる電極（負極）においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料としては、上記結晶性の出発原料とは異なる元素構成、組成の材料であって、上述した電極（a）の活物質材料の負極において好ましく用いられるリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料を、対極となる電極に用いられる材料の電位を考慮して、適宜選択して用いることができる。

【0043】特に電極（b）では、リチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料に、リチウムイ

オンを可逆的にインターカーレート及びデインターカーレートできる材料を用いれば、活物質材料とは別に充放電できるので充放電容量を低下させる事無く、かつ非晶質化した複合体を得る事ができるので有利である。例えば、リチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性な材料であるスズと、結晶質の天然黒鉛を用いて非晶質化した複合体の場合等である。

【0044】次に、電極(a)及び(b)の活物質のリチウム二次電池の充放電反応に関する性能のメカニズムについて、図面を参照して詳細に説明する。

【0045】例えば、結晶質状態の活物質(層間化合物)の場合、図1(a)に示すような規則的に結晶格子原子1が配列した構造であり、リチウムイオンはホストである活物質の原子からなる層間に規則正しくインターカーレートされる(電池放電時)。

【0046】これに対して、電極(a)又は(b)で用いる、結晶質状態の活物質の材料に対して例えば物理エネルギーを付与してやることによって得られた非晶質相とした活物質では、ホストである活物質の原子配列が図1(b)のような状態を経て同図(c)のように不規則な状態の原子2が現われる。この場合、リチウムイオンをインターカーレートできるサイトが増大し、より高容量になる。

【0047】特にまた、正極活物質については、結晶質状態の層間化合物の場合、一般的にはリチウムイオンがインターカーレートされる際、ホストである正極活物質の結晶構造のC軸方向が伸び、逆にデインターカーレートされる時はC軸方向が収縮する。二次電池として充放電を繰り返すと、この膨張収縮のストレスが蓄積し、電池寿命が短くなるという問題がある。また、正極活物質へのリチウムイオンのインターカーレート及びデインターカーレートする量を多くすると結晶構造が変化し、この時の構造ストレスによっても短寿命になる。このため、実用的な電池として用いる場合、正極活物質へのリチウムイオンのインターカーレート及びデインターカーレートする量を制限しなければならないという制約があり、高容量化を阻んでいる。

【0048】これに対して上述の非晶質相を含有した正極活物質では、活物質の原子配列が不規則なため、リチウムイオンがインターカーレートしてもホストである正極活物質の構造変化は少ない。すなわち電池充放電の繰り返しの間、リチウムイオンのインターカーレート及びデインターカーレートによる膨張収縮によるストレスが少ないので、長寿命になる。

【0049】実際に本発明における非晶質相を有する活物質から構成される電極(a)及び/又は(b)を備えた二次電池と、結晶質の活物質を用いた電池を比較すると、電池の充放電電圧特性が異なる。例えば正極活物質を例とした実験に沿って説明する。

【0050】水酸化ニッケルと水酸化リチウムをニッケ

ルとリチウムのモル比が1:1になるように秤量後、均一に混合、その後電気炉に移し、酸素気流中750℃で20時間焼成して得た、結晶質のニッケル酸リチウムを正極活物質として用いた。この正極活物質にアセチレンブラック20wt%加えたものに更にポリフッ化ビニリデンを加えて正極を得た。対極には、負極活物質として2800℃で熱処理したメソフェーズ微小球体(人造黒鉛)を用いた。これらを用いて作製したリチウム二次電池(この負極活物質は黒鉛骨格構造を有する結晶質なので、充放電時の電圧特性もプラトー領域(電池電圧が時間経過に対して平坦になる電圧領域)を有している)を充放電すると、その放電特性は、放電曲線が4V弱付近にプラトー領域を有しているL字型であった。すなわち、上記の実験での正極活物質では、二つ以上の結晶相を持ち充放電の間相変化を伴い、放電中結晶格子が連続的に変化していた。

【0051】これに対して上記で作製したものと同一の結晶質のニッケル酸リチウム80wt%とアセチレンブラック20wt%を遊星ボールミル中に投入し、15mmのステンレスボール及び直径4cmの容器を用い、回転数4000rpm、混合時間1時間の条件でメカニカルグライディングを行った。ここで得られたニッケル酸リチウムとアセチレンブラックの複合体をX線回折測定装置を用いて解析したところ、各ピークの半価幅が増大し非晶質化している事を確認できた。この非晶質相を有するニッケル酸リチウムとアセチレンブラックの複合体に、上記結晶質のニッケル酸リチウムと同様にポリフッ化ビニリデンを加えて正極を得た。対極にも、上記と同様に2800℃で熱処理したメソフェーズ微小球体(人造黒鉛)を用いた。これらを用いて作製した電池を充放電すると、非晶質相を有するニッケル酸リチウムとアセチレンブラックの複合体を用いたリチウム二次電池の電池の放電曲線は例えば図2に示すように、約4Vから2.5Vにかけてゆっくりと曲線状に変化し、プラトー領域がない。これは正極活物質における原子配列が不規則なため、リチウムイオンがインターカーレートしてもホストである正極活物質の構造変化が少ないためである。本発明の第一のリチウム二次電池の電極(a)に用いる非晶質相を含有した活物質のX線回折ピークの半価幅(図3に一ピークを例に半価幅を示す)は、正極活物質の場合、(003)面あるいは(104)面に相当するピークで、半価幅としては0.48度以上が好ましい。

【0052】また、本発明の第二のリチウム二次電池の電極(b)に用いる負極活物質の場合、例えば炭素の場合(002)面あるいは(110)面に相当するピークで、半価幅は0.48度以上が好ましく、錫を活物質に用いた時は、(200)面、(101)面、(211)面に相当するピークで0.48度以上が好ましい。

【0053】これら非晶質相を含有した活物質の材料の半価幅は、非晶質化する前の結晶質の材料の半価幅に比

べて10%以上大きくなっている方が好ましく、より好ましくは20%以上大きい方が好ましい。

【0054】また、これら活物質の材料の結晶子サイズとしては、より小さい方が非晶質化が進んでいることになるので好ましい。以下のScherrerの式を用いて算出した結晶子サイズでは、本発明で用いる活物質の場合、200Å以下が好ましく、特に上述したような負極活物質であってリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料との複合体の場合、400Å以下であることが好ましい。結晶子サイズの大きさとしては、出発原料の結晶質の材料に比べて50%以下になっている方が好ましく、より好ましくは2/3以下になっていることが好ましい。

【0055】

(\*)Scherrerの式： $t = 0.9\lambda / B \cos \theta$

t：結晶子の大きさ

$\lambda$ ：X線ビームの波長

B：X線回折ピークの半価幅

$\theta$ ：回折角

【0056】本発明では、上述のような電極(a)又は(b)を構成する非晶質相を有する活物質を、結晶質の材料に物理エネルギーを与えることで合成することが好ましい。より具体的には、結晶質の原材料(コバルト、ニッケル、マンガン、鉄から選択される少なくとも一種類以上の元素を含む材料、又は金属元素及び炭素から選択される少なくとも一種類以上を含む材料)に遠心力を付与することによって発生する衝突エネルギーを用いて、固相反応法で、原材料の結晶性を不均一化し、結晶質の活物質の原子配列を不規則化する。かかる方法によれば、焼成を用いる方法の様に原材料の反応を進めるために高温で長時間の処理を行う必要がなく、原材料に遠心力を付与して、その際発生する衝突エネルギー等による熱で原材料の反応を進められるため、室温で活物質の合成反応を進めることができる。この際出発原料に用いる原材料としては、分解温度が低い材料の方が、付与する遠心力を小さく、また短時間で合成反応を進行させることができるので好適である。

【0057】また、電極(a)及び(b)の何れの場合においても、上述したようなリチウム電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料又はリチウム電池の充放電反応中に当該活物質が用いられる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料を混合して、物理エネルギーを付与することが好ましい。更に原材料の種類によっては、例えば電極(a)の場合のニッケル系材料の様に活物質合成反応が進みにくい場合、原材料塩を含む容器の雰囲気温度を予め高めておいたり、雰囲気をより酸化性(例えば酸素雰囲気等)にする方が反応スピードが加速され好適である。

【0058】このような方法を用いれば、加熱の必要が

なく室温で合成ができ、また、反応時間も短縮できる他、低温で合成反応を行える為非晶質相を含有した活物質を効率良く合成することができる。

【0059】ただし、室温で加熱する事なく合成する場合等は不純物が残存し、この不純物が電池充放電中に分解したり、活物質であるリチウムと反応してリチウムの活性度を低下させる等の悪影響があるので、除去する方が望ましい。例えば水や有機溶媒等の溶剤に不純物が溶けるのであれば十分洗浄すれば良い。また酸化、還元、あるいは不活性ガス雰囲気下で加熱し、分解除去する方法もある。

【0060】ただしこの場合の加熱は一般的に活物質を合成する時の様な高温(例えば700℃以上)にする必要はなく、不純物を除去できる温度ならば良い。

【0061】例えば過マンガン酸ナトリウムや過マンガン酸カリウムとヨウ化リチウムの様なリチウム化合物を出発原料にし、これら材料に対して室温で物理エネルギーを付与して材料を合成する。この中にはヨウ化ナトリウムやヨウ化カリウム等の不純物が混入している。しかし、これらの不純物は水やアルコール等に易溶なので、洗浄で除去する事ができる。

【0062】また例えば酢酸リチウムと酢酸マンガンをに対して物理エネルギーを付与して材料を得た場合、酢酸塩が不純物として残存する場合がある。この材料を酸素気流中で200℃で熱処理する事で、不純物である酢酸塩を分解除去する事ができる。

【0063】上記2例の様な方法を用いる事でより純度が高く、電気化学的に可逆性の良いリチウムマンガ酸化物を得る事ができる。この様にして合成した材料に更に物理エネルギーを付与する事で更に非晶質化を進める事も可能で、更に電気化学的に活性度が高く、可逆性の良い材料にする事も可能である。

【0064】本発明で採用する上記方法は、物理エネルギーを付与し、一種類以上の原材料に対して遠心力を付与することで原材料同士が衝突し、その際の衝突エネルギー等で反応を生じさせるもので、機械的に粉碎したり、二種類以上の材料を機械的に混合して合金を形成する方法に相当するメカニカルグライディング法あるいはメカニカルアロイ法(特に金属同士を原材料に用いて合金を合成する場合)を用いて行うことができる。従って本発明においては、一般的なメカニカルグライディング法あるいはメカニカルアロイ法に用いられる装置を適用することが可能であるが、原材料等に遠心力を与えてその際発生する衝突エネルギーで混合反応させる点、必要に応じて上述した電気化学的に不活性となる材料と混合して複合体を作る点、結晶質から非晶質相を含有した材料を作る点で、一般的なメカニカルグライディング法あるいはメカニカルアロイ法に対して更に特徴的な要素を備えた方法を採用する。

【0065】以下で図4および5を参照して、本発明の

製造方法において、メカニカルグライディング法を用いて結晶質材料を非晶質化する方法を、特に結晶質の原材料205に上述したリチウム二次電池の充放電反応中に最終的に得られる活物質が用いられる電極において電気化学的に不活性となる材料206を加えて複合化して非晶質化する方法を例に説明する。

【0066】図4はメカニカルグライディングを行う場合の装置の構成の一例を模式的に示すものである。またこの図4の装置を上方から見た場合の概念図が図5である。

【0067】冷却ジャケット(103、203)付きの密閉容器(102、202)に投入された材料(結晶質の原材料205、電気化学的に不活性となる材料(206))は、主軸(101、201)を回転させる(公転)ことで媒体であるリング(104、204)が自転運動し、この際発生した遠心力によって装置内に投入した材料に加速度を与えることによって、リングと容器内壁との間で材料同士が衝突し、この繰り返しによって結晶質の原材料(205)の非晶質化、原材料(205)と電気化学的に不活性となる材料(206)との複合化が進行する。最終的には、図5に示した例のように、活物質(205)の表面に電気化学的に不活性となる材料(206)が均一に被覆され、同時に衝突エネルギーによって非晶質相を含有した複合体(207)になる。

【0068】この際、主軸、媒体、容器等の材質、回転数等の条件によって原材料の非晶質化及び電気化学的に不活性となる材料との複合化の進行度合が変わる。また、容器内雰囲気は装置へ導入するガス(106)を変えることで各種雰囲気にすることができる。例えば酸素ガスを導入すれば酸化雰囲気にすることができ、酸化を抑制したければアルゴンガス等の不活性ガスを用いることができる。

【0069】上述した例では、特に電極(a)に用いる活物質の調製では、結晶質の原材料1種のみを投入しメカニカルグライディングを行うこともできる。また、異なる2種の結晶質の原材料を投入し混合することもできる。

【0070】メカニカルグライディングの条件は、例えばa)装置の種類、b)装置の容器や媒体の材質、形状、c)遠心力、d)遠心力をかける時間、e)雰囲気温度、f)添加する材料といった要素を検討して決定される。

【0071】a)装置の種類  
メカニカルグライディングを行うための装置としては、図4及び図5に示すような原材料粉末に対して大きな遠心力等の衝撃エネルギーを与えられる装置が好適である。具体的には、材料を収納した容器自身を自転公転できる装置、あるいは容器中の媒体等を自転公転させて材料に対して回転運動を与えられる装置が好ましい。例えば、遊星ボールミルや転動ボールミル、振動ボールミル、各種粉碎機、高速混合機等を用いることができる。

【0072】b)装置の容器や媒体の材質、形状  
装置の容器や媒体の材質としては、耐摩耗性や耐食性の高い材質が良い。大きな遠心力等で容器や媒体が割れるとコンタミの原因になり、電池特性等に悪影響を与える可能性がある。また、メカニカルグライディングをする時の材料として、酸やアルカリ、有機溶媒等を用いることがあるので、耐食性のある材質が好ましい。具体的な容器や媒体の材質としては、セラミックやメノウ、ステンレス、超硬(タングステンカーバイド)等がある。また、媒体の形状としてはボールやリング、ビーズ等がある。容器や媒体の材質はメカニカルグライディングをする時の材料との相性、生産性等から選択される。

【0073】c)遠心力  
遠心力をかけた方がメカニカルグライディングがはやく進行する。しかし、メカニカルグライディングを行う材料の材質によってはかけすぎない方が良い場合もある。例えば、融点の低い材料を用いる場合、遠心力がはやいとそれ際発生する熱によって材料が溶融してしまう場合もある。溶融してはまずい場合は融点以上にならないように遠心力を調節したり、容器を冷却して雰囲気温度を下げてやる等の対策が必要である。

【0074】また、メカニカルグライディングと同時に材料の粉碎による微粉化も起こるので、この点も考慮して条件を決める必要がある。

【0075】更に、遠心加速度と重力加速度の比率Gを考慮する必要がある。Gを決定するファクターとしては、下記で示したように媒体の重さ、装置の回転数(自公転数)、容器のサイズがある。

【0076】遠心力は上記a)の装置において円運動している物体に対して円の中心に対して現れる力のことで、下記の式で表すことができる。

$$【0077】遠心力 F = W \cdot \omega^2 \cdot r$$

W: 物体の重さ(媒体の重さ、ただし、用いる装置の媒体によって変わる)、 $\omega$ : 角速度、r: 容器の半径

【0078】また、遠心加速度aは次式で表すことができる。

$$【0079】遠心加速度 a = \omega^2 \cdot r$$

従って、G(遠心加速度と重力加速度の比率)は、下記の式で表すことができる。

$$【0080】G = a/g = \omega^2 \cdot r/g$$

G(遠心加速度と重力加速度の比率)の好ましい範囲としては、5から200Gで、より好ましい範囲としては10から100G、更に好ましい範囲としては10から50Gである。ただし上述のように選択する材料によってはこの範囲が変わる。

【0081】d)遠心力をかける時間

遠心力をかける時間としては、上記の装置や容器等の材質、遠心力等の条件とリンクして決めなければならないが、時間が長いほど活物質材料の非晶質化及び活物質と上述した電気化学的に不活性となる材料との複合化が進

行するので好ましい。

【0082】e) 雰囲気

雰囲気温度を高めればメカニカルグライディングも進行するので好ましい。

【0083】原材料が塩である場合、活物質を合成するには雰囲気温度を上げた方が好適である。ただし、雰囲気温度プラスメカニカルグライディング時の発熱による温度上昇によって温度が高くなると、非晶質化したものが逆に結晶に戻ってしまう場合もあるので、この点も考慮して雰囲気温度を設定するのが好ましい。また、材質によっては、例えば低融点の場合は、冷却した方が良い場合もある。

【0084】また、メカニカルグライディングを行う際、添加する材料によっては酸化しやすい材料もある。例えば金属を添加する場合等である。不活性ガス雰囲気下でメカニカルグライディングをすることによって酸化等を抑制できるので不活性ガス雰囲気は好ましい。逆にメカニカルグライディング実施後、装置の雰囲気を酸素等の酸化雰囲気にして、更にメカニカルグライディング後の材料中に所定量のリチウム塩を添加して再度メカニカルグライディングを行うことで、添加した金属をリチウム含有金属酸化物に変化させることもできる。こうすることでメカニカルグライディング後、導電補助材以外には不必要な添加物である金属を低減でき、更に高容量化を図ることができる。

【0085】雰囲気としては、酸化雰囲気、還元雰囲気、不活性雰囲気等が好適である。酸化雰囲気としては、酸素、オゾン、空気、水蒸気、アンモニアガスから選択される一種類以上のガスが好適に用いられる。これらのガス雰囲気にすることで酸化を促進することができる。

【0086】還元雰囲気としては、水素、不活性ガスと水素の混合ガスが好適である。これらのガス雰囲気にすることで還元を促進したり、酸化を抑制することができる。

【0087】不活性ガス雰囲気としては、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスから選択される一種類以上のガスが好適である。これらのガス雰囲気にすることで酸化を抑制することができ、また、窒化を促進することもできる。

【0088】更に酸素プラズマあるいは窒素プラズマ処理する工程を、メカニカルグライディング処理する工程終了後行う方が更に酸化、窒化を促進して好適な場合もある。

【0089】f) 添加する材料

結晶性の原材料（活物質の出発物質）を、上述したようにリチウム電池の充放電反応中に最終的に得られる活物質となる電極において電気化学的に不活性となる材料（電極（a）での活物質の調製の場合）、又はリチウム電池の充放電反応中に最終的に得られる活物質となる電

極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性な材料（電極（a）及び（b）での活物質の調製の場合）を添加して共に混合し、遠心力を付与してメカニカルグライディングすることで非晶質化を促進できる。これらは電池中において化学的に安定な材料が得られる点で好適である。

【0090】特にメカニカルグライディングでは、粉体に対してより大きなエネルギー（E）を与えるには、上記c)遠心力の項で述べたように装置に用いる媒体の重量及び設定回転数によってエネルギーは変わる。また、 $E = 1/2mv^2$ の式より明らかなように、粉体に対してもより大きな速度と、より重い粉体を用いることが好ましい。前者の速度はメカニカルグライディングを行う装置が律速になり、粉体重量は、選択する粉体の比重及び粒子径で決まる。ただし粒子径としては、活物質（非晶質相を有する材料となる結晶性の材料）の表面を被覆する場合、あるいは結晶性の材料との接触面積を増やしてメカニカルグライディングを進行させる場合等は、結晶性の材料の粒子径よりも小さい方が良い。具体的には第一成分の結晶性の材料の粒子径の1/3以下、より好ましくは1/5以下が好適である。一方、電気化学的に不活性となる材料を結晶性の材料の内部まで均一に反応を進める場合、あるいは上記2種類以上の原材料塩を混合してメカニカルグライディングを行い、原材料塩を混合溶解反応させる場合等は、粒子径が大きい方がより大きなエネルギーを粉体かけられるので、活物質材料の非晶質化及び活物質の原材料（出発物質）と電気化学的に不活性となる材料との複合化も進行し易く好ましい場合もある。

【0091】また、前記添加する材料が金属や炭素材料等の場合、これら添加した材料が原材料の結晶性材料の表面あるいは内部にまで均一に分散されることによって、ただ単に金属や炭素材料等を結晶性の材料と共に混合した場合よりも集電能が向上するので好ましい。活物質の原材料となる結晶性の材料を金属や炭素材料等と共にメカニカルグライディングして、金属や炭素材料で最終的に表面が被覆された正極活物質あるいは負極活物質を得ることで、場合によっては活物質に対して導電補助剤を添加しなくても良いか、あるいは添加量を低減できる。また、活物質の表面に金属や炭素材料が被覆されていれば、少量で導電性を確保できるので、トータルとして見ると、電極中の導電補助剤の含有量を低減でき、活物質の充填密度が向上し、結果として高エネルギー密度の電極が得られる。

【0092】更に、メカニカルグライディングで非晶質を含有した活物質を調製した場合、メカニカルグライディング前の結晶質の時よりもリチウムイオンをインターカーレート及びデインターカーレートできるサイトが増大して容量が大きくなるので、このサイトにリチウムイオンが入るようにメカニカルグライディング時にあらか

じめリチウム化合物等を添加してやることによって電極の高容量化を図ることもできる。添加するリチウム化合物としては、水酸化物、窒化物、硫化物、炭酸塩、アルコキシド等がある。特に窒化リチウムはそれ自身イオン導電性があるので、上記サイト中に入れなかった場合でも導電性があり、好適である。また、リチウム化合物を添加する場合、リチウム塩が溶融あるいは分解して活物質層間に入り易くするために、メカニカルグライディングの条件において、例えば遠心力を付与したり、雰囲気温度を高める等の条件を選ぶ方が好適である。

【0093】リチウム電池の充放電反応中に当該活物質を用いる電極において電気化学的に不活性となる材料又はリチウム電池の充放電反応中に当該活物質を用いる電極においてリチウム以外の物質に対して電気化学的に不活性となる材料を添加する場合、その添加量としては、多い方がメカニカルグライディングが進行し易いので好ましいが、逆に添加量の過度の増加は電極中の活物質充填密度の低下を招きエネルギー密度が低下するので、両者を考慮して決める必要がある。具体的には、上述の電気化学的に不活性となる材料の添加量として1～50%の範囲が好ましく、より好ましくは1から20%、更にエネルギー密度の低下分以上に活物質利用率向上分が大きくなる範囲あるいは導電補助剤の代替として用いることで1から10%の範囲がより好ましい。

【0094】一方、本発明のリチウム二次電池の実施の形態では、上記形態1)の対極用の負極に、電極(a)及び(b)以外の構成の電極を用い、また、形態2)又は4)の対極用の正極に電極(a)以外の構成の電極を用いる。

【0095】形態1)での対極用の負極においては、その活物質として、結晶質であって、放電前の状態でリチウムを保持する材料、例えば、リチウム金属、リチウムをインタカレートした炭素材料や遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム合金を有する結晶質材料を用いることができる。また、結晶質又は非晶質のケッチェンブラックやアセチレンブラック等のカーボンブラックを含む非晶質炭素、天然黒鉛、難黒鉛化炭素等や易黒鉛化炭素等の人造黒鉛等を用いることができる。この他、非晶質の五酸化バナジウムを用いることもできる。

【0096】形態2)又は4)での対極用の正極においては、その活物質として、結晶質の遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属酸化物、又はリチウム-遷移金属硫化物が一般的に用いられる。これらの遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc, Y, ランタノイド、アクチノイド、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Auが挙げられる。特に、第一遷移金属系列であるTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuが好適である。この他、非晶質の五酸化バナジウムを用いることもできる。

【0097】尚、上記正極及び負極の活物質の材料は、対向する電極の活物質材料の電位を考慮して選択して用いる。

【0098】上述したような活物質を用いた電極(a)及び(b)の作製、またその他の電極の作製、更にこの電極を用いて作製した二次電池について説明する。

【0099】(電極構成及び作製方法)本発明の二次電池における電極(a)及び(b)、その他の電極は、集電体、活物質、導電補助剤、結着剤等から構成されたものである。この電極の作製法としては、上述したような非晶質相を含有した活物質又はその他の活物質、導電補助剤及び結着剤等を溶剤と共に混合して得たペーストを、集電体の表面上に塗布する方法等がある。ここで前述したように活物質表面あるいは内部に均一に分散させた添加材として金属、炭素材料等の導電性が高い材料を用いる場合は、導電補助材を添加しなくても良いか、あるいは含有量を低減できる。塗布方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法等を適用できる。

【0100】電極に使用する導電補助剤としては、黒鉛、ケッチェンブラックやアセチレンブラック等のカーボンブラック、ニッケルやアルミニウム等の金属微粉末等が挙げられる。電極に使用する結着剤としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、又はポリフッ化ビニリデンやテトラフルオロエチレンポリマーのようなフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース、又はポリアミド等がある。

【0101】なお、活物質や結着剤等の原材料あるいは電極については電池にする前、脱水を十分行ったものを使用する方が望ましい。

【0102】電極の集電体は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給する、あるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、電極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性(電池中で電圧をかけて充放電(酸化還元反応)を行っても電極活物質あるいは添加物等が反応しないこと。あるいは電解液に対しても反応しないこと。)な材質が望ましい。

【0103】正極の集電体に好ましい材料としては、ニッケル、チタニウム、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。

【0104】負極の集電体に好ましい材料としては、銅、ニッケル、チタニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタル等の形状を採用できる。

【0105】(電池の形状と構造)本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体

形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0106】以下では、図6、図7を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図6は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図7はスパイラル式円筒型電池の断面図を表している。これらのリチウム電池は、負極、正極、電解質・セパレータ、電池ハウジング、出力端子を有する。

【0107】図6、図7において、301と401は負極、303と408は正極、305と405は負極端子（負極キャップ）、306と406は正極端子（正極缶）、307と407はセパレータ・電解液、310と410はガスケット、400は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁である。

【0108】図6に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層（活物質層）を含む正極303と負極材料層（活物質層）を備えた負極301が少なくとも電解液を保持したセパレータ307を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶306内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ305により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット310が配置されている。

【0109】図7に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体404上に形成された正極（活物質）層403を有する正極408と、負極集電体400上に形成された負極（活物質）層401を有した負極402が、少なくとも電解液を保持したセパレータ407を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、正極端子としての正極環406内に収容されている。また、当該正極環406の開口部側には負極端子としての負極キャップ405が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット410が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。正極408については正極リード413を介して正極缶406に接続されている。又負極402については負極リード412を介して負極キャップ405と接続されている。負極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。

【0110】前述したように負極301の活物質層、正極303の活物質層、負極402の活物質層401、正極408の活物質層403に、前述したような1)～5)のいずれかの形態となるように上記X線回折特性を

有し非晶質相を有する活物質からなる電極(a)及び/又は(b)、また場合によっては電極(a)及び(b)以外のその他の電極を用いる。

【0111】以下では、図6や図7に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

- (1) 負極(301, 402)と成形した正極(306, 408)の間に、セパレータ(307, 407)を挟んで、正極缶(306または406)に組み込む。
- (2) 電解質を注入した後、負極キャップ(305または405)とガスケット(310, 410)を組み立てる。
- (3) 上記(2)を、かしめることによって、電池は完成する。

【0112】なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空気中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0113】上述のような二次電池を構成する電極以外の部材について説明する。

【0114】（セパレータ）セパレータは、負極と正極の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。セパレータは、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはマイクロポア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

【0115】（電解質）本発明の二次電池における電解質の使用法としては、次の3通りが挙げられる。

- (1) そのままの状態で用いる方法。
- (2) 溶媒に溶解した溶液として用いる方法。
- (3) 溶液にポリマーなどのゲル化剤を添加することによって、固定化したものとして用いる方法。

【0116】一般的には、溶媒に電解質を溶かした電解液を、多孔性のセパレータに保液させて使用する。

【0117】電解質の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上であることが必要である。

【0118】負極活物質がリチウムであるリチウム二次電池では、電解質としては、例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ などの酸、リチウムイオン( $\text{Li}^+$ )とルイス酸イオン( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BPh}_4^-$  (Ph: フェニル基))から成る塩、およびこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、などの陽イオ

ンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0119】電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンズニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフィリル、又は、これらの混合液を使用できる。

【0120】上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

【0121】また電解液の漏洩を防止するために、電解液をゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどが用いられる。

【0122】(絶縁パッキング)ガスケット(310,410)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図6と図7のように絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図7の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0123】(外缶)電池の外缶は、電池の正極缶(306,406)、及び負極キャップ(305,405)から構成される。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ銅板などが多用される。

【0124】図6では正極缶(306)が、図7では正極缶(408)が電池ハウジング(ケース)を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶または負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0125】(安全弁)リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられ

ている。図7には図示されていないが、安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0126】

【実施例】以下、実施例に沿って本発明を更に詳細に説明する。

【0127】まず、本発明のリチウム二次電池における非晶質相を含有した活物質の調製方法について、調製された活物質サンプルのX線回折プロファイルによる評価等を基に図8~11を参照して説明する。尚、図8~11のX線回折プロファイルの縦方向のピークの高さは相対的なレベルを示し、強度(cps)は省略している。

【0128】(実施例1)水酸化ニッケルと水酸化リチウムを、ニッケルとリチウムのモル比が1:1となるように秤量、均一混合した後、750℃で20時間酸素雰囲気電気炉内で焼成し、ニッケル酸リチウムを得た。このニッケル酸リチウムはX線回折分析(Cu-K $\alpha$ )結果より、六方晶に帰属する結晶状態であることがわかった(図8(a))。また、レーザー式粒度分布測定より、このニッケル酸リチウムの平均粒子径は13 $\mu$ mであった。次にこのニッケル酸リチウムに平均粒子径1 $\mu$ mニッケルを単に混合したものについて、上記同様のX線回折分析を行った(図8(b))。この結果よりニッケル酸リチウムとニッケルに帰属する各々のピークが観察された。

【0129】一方、上記結晶状態のニッケル酸リチウム50wt%とニッケル50wt%を遊星ボールミル容器(容器の直径4cm)中に加えた後、15Gかかるように駆動モータの回転数を3700rpmに設定し、直径15mmのステンレスボールを用い、1時間又は2時間メカニカルグライディングを実施した。得られた材料について上記と同様にX線回折分析を行った結果(図8(c),(d))、例えば、(003)面のピーク(2 $\theta$ =19°付近)について着目すると、遊星ボールミルで処理する前に比べてピーク強度が低下し、またブロードなピークに変化していることがわかった。具体的には、メカニカルグライディング処理する前の状態でX線回折強度と半価幅の比率が1850cps/度であったものが、1時間メカニカルグライディング処理することによって300cps/度に減少し(図8(c)/図面上は強度は省略)、更に1時間メカニカルグライディング処理を行うとピークが消失するためX線回折強度と半価幅の比率を算出することができなくなるまで減少する(図8(d))。即ち、結晶質から非晶質に変化しているものであること、更に混合時間を長くしたり、遠心力を高める等、遊星ボールミルの条件を変えることによってピークはブロードになり、最終的にはピークが観察されなくなり、完全に非晶質になることが認められる。また、メカニカルグライディングにより、添加したニッケル金属のピークは混合時間が長くなると強度は小さくな

ったが、2時間後でもピークは残存した(図8(d)ノット●の部分)。

【0130】以上の分析より、本発明の方法で得た活物質では、単にニッケル酸リチウムとニッケル金属を混合した構造のものとは本質的に全く異なるものであることが認められる。

【0131】上述した例で得られた活物質(ニッケル酸リチウムとニッケルを2時間混合/図8(d)に示すプロファイル)の非晶質化の度合いをさらにX線小角散乱法を用いて測定すると、散乱角と散乱強度から不均一な密度のゆらぎが観察され、非晶質化されていることがわかった。更に反射高速電子線回折(RHEED)分析結果より、上述のニッケル酸リチウムとニッケルを1時間混合した場合は、弱いリングパターンが観察され、また2時間混合した場合の回折パターンはハローパターンが観察され、非晶質化していることがわかった。

【0132】結晶性の材料を非晶質化するのに一般的に用いられている急冷法や溶液反応法等によって作製した材料の場合原子構造の配列が短周期(ミクロ)的にも不規則であるのに対して、出発原料に結晶質を用いて遠心力等の物理エネルギーを付与することが特徴の本発明の方法では、完全に不規則な原子構造をとるのではなくミクロ的には短周期で原子構造が規則的な部分を残している点が大きく異なる。

【0133】このように得られた材料では、非晶質化された材料が短周期で原子構造が規則性を残しているの、電子電導性がある。従って、急冷法等による非晶質活物質に比べて充放電容量及びサイクル寿命が長い活物質を得られる。

【0134】また、上記のメカニカルグライディングした後のニッケル酸リチウムをXMA分析した結果、ニッケル酸リチウム粒子表面がニッケルで被覆されているのが観察された。

【0135】(実施例2)上記実施例1のニッケルの代わりに非晶質カーボン(アセチレンブラック)を用い、ニッケル酸リチウム80wt%とアセチレンブラック20wt%を遊星ボールミル中で混合を行った。混合条件としては、容器の直径4cm、駆動モータの回転数を4500rpmに設定し、直径15mmのステンレスボールを用い、1時間のメカニカルグライディングとした。メカニカルグライディング実施前後の材料について実施例1同様にX線回折分析を行った。この結果(図9

(a)、(b))、例えば、(003)面と(104)面のピークについて着目すると、遊星ボールミル混合(メカニカルグライディング)前のピーク強度比((003)面/(104)面)1.5(図9(a))に対して2.8(図9(b))と、(003)面のピークが大きく成長していることがわかり、層状構造が発達したことがわかった。また、(104)面の半価幅が広がり、その他のピークも同様にテールが広がっていた。すなわ

ち遊星ボールミルでメカニカルグライディングすることによって非晶質化が進行することがわかった。また、メカニカルグライディングにより、添加したアセチレンブラックに起因する炭素のピークは消失していた(図9(a)ノット●の部分(実施例3))。

【0136】(実施例3)酸化コバルトと炭酸リチウムをコバルトとリチウムがモル比で1:1になるように秤量後、乾式混合し、その後高温電気炉中で大気雰囲気、850℃で焼成した。ここで得られたコバルト酸リチウムを粉砕機中で平均粒子径15μm(レーザー式粒度分布測定装置)になるように粉砕した。このコバルト酸リチウムに平均粒子径3μmチタニウムを50wt%添加した場合について、遊星ボールミル(容器の直径23cm)で公転回転数200rpmに設定し、混合時間0から1時間まで変えてメカニカルグライディング実施前後の各材料について実施例1同様にX線回折分析を行った。結果を図10(b)、(c)に示した。また、同時に用いたコバルト酸リチウム単独のX線プロファイルを参考に示した(図10(a))。

【0137】図10では、混合1時間後ですでにコバルト酸リチウムのピークが消失していた。すなわち結晶質のコバルト酸リチウム(図10(a)、(b))はメカニカルグライディングによって非晶質に変化したことがわかった(図10(c))。しかし大気中で混合した為チタニウムが酸化チタンに変化していることもわかった。したがってこれをそのまま活物質として用いることは不適當であるが、非晶質化が進んでいることはわかる。また、雰囲気を非酸化性にすればチタニウムの酸化を抑制することができ、活物質として用いることができる。

【0138】(実施例4)二酸化マンガんと硝酸リチウムをマンガんとリチウムがモル比で1:1になるように秤量後、乾式混合し、その後高温電気炉中で酸素雰囲気、800℃で焼成した。ここで得られたマンガン酸リチウムを粉砕機中で平均粒子径13μm(レーザー式粒度分布測定装置)になるように粉砕した。このマンガン酸リチウムに平均粒子径1μmのアルミニウムを50wt%添加した後、遊星ボールミル(容器の直径23cm)で公転回転数150rpmに設定し、混合時間(メカニカルグライディング時間)0から2時間まで変えてメカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング前後の材料について実施例1と同様にX線回折による評価を行った。結果を図11(b)、(c)、(d)に示した。同時に用いたマンガン酸リチウム単独のX線プロファイルを参考に示した(図11(a))。

【0139】図11からは、混合1時間で(111)面に帰属する19°付近のピーク強度比が大きく減少することが分かり(図11(c))、更に1時間混合を続けるとピークの形がつぶれ更に非晶質化が進んでいることがわかった(図11(d))。

【0140】上記の実施例1～4での結果より、本発明の電極(a)に使用する主に正極活物質の調製において認められたものであるが、負極活物質を調製する場合についても同様の効果があり、非晶質相を含有した負極活物質を得ることもできることが認識される。

【0141】(実施例5)平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の天然黒鉛(結晶子サイズ $1700\text{\AA}$ の結晶質)と平均粒子径 $1\mu\text{m}$ の銅粉末を20wt%添加後、遊星ボールミルの容器(容器の直径23cm)中に移し、公転回転数300rpmに設定し、混合時間0から2時間まで変えてメカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング実施前後の材料について実施例1と同様にX線回折分析を行ったところ、(002)面に相当するX線回折ピークが混合時間と共に減少していくことが観察された。すなわち上記活物質と同様に結晶質から非晶質に変化することがわかった。これは、X線小角散乱分析や反射高速電子線回折の結果からも非晶質化していることがわかった。

【0142】次に本発明のリチウム二次電池の実施例について説明する。

【0143】(実施例6)本例では、図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。

【0144】以下では、図6を参照して、電池の各構成物の作製手順と、電池の組み立てについて説明する。

【0145】(1)正極303の作製手順

水酸化ニッケル、水酸化コバルト、及び水酸化リチウムを、0.4:0.1:0.5のモル比で混合した後、酸素雰囲気の水電気炉内で $800^{\circ}\text{C}$ で20時間熱処理して、リチウムコバルトニッケル酸化物を調製した。これをX線回折装置で分析したところ、半価幅は0.17で、結晶子サイズは $680\text{\AA}$ であった。また、レーザー式粒度分布測定装置を用いて測定した平均粒子径は $12\mu\text{m}$ であった。

【0146】次にこのリチウムコバルトニッケル酸化物90wt%と平均粒子径 $2\mu\text{m}$ のアルミニウム5wt%、アセチレンブラック5wt%を、図4、5に示す構造の容器(容器の直径10cm)中に入れ、この容器の雰囲気が不活性雰囲気になるようにアルゴンガスでみたした。その後、15Gが加わるように室温で公転回転数520rpm、混合時間(メカニカルグライディング時間)2時間、媒体(104、204)の材質にステンレスを用いてメカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング実施前後の材料を実施例1と同様にX線回折( $\text{Cu-K}\alpha$ )で分析したところ、メカニカルグライディング実施前はシャープなピークを有する六方晶に帰属するX線プロファイルを有していたものが、例えば $19^{\circ}$ 付近の(003)面のピークは減少し、他のピークもブロードになり結晶質から非晶質に変化したことがわかった。この際の半価幅は0.65で、結晶子サイ

ズは $150\text{\AA}$ であった。また、X線小角散乱法等を用いて測定すると、散乱角と散乱強度から不均一な密度のゆらぎが観察された。

【0147】続いて、上記で調製したリチウムコバルトニッケル酸化物を正極活物質として用い、これに対してポリフッ化ビニリデン粉5wt%を加えてN-メチルピロリドン中に添加混合してペーストを得た。このペーストを、アルミニウム箔上に塗布乾燥した後、 $150^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥して正極303を作製した。

【0148】(2)負極301の作製手順

負極活物質として平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の天然黒鉛95wt%をポリフッ化ビニリデン5wt%を溶解したN-メチルピロリドン溶液中に添加混合してペースト状にした。このペーストを銅箔上に塗布乾燥してカーボン負極301を得た。

【0149】(3)電解液307の作製手順

十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを、等量混合した溶媒を調製した。次にこの混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M(mol/l)溶解したものを電解液として用いた。

【0150】(4)セパレータ307

ポリエチレンの微孔セパレータを用いた。

【0151】(5)電池の組み立て

正極303と負極301の間に電解液を保液したセパレータ307を挟み、チタンクラッドのステンレススチール材の正極缶306に挿入した。

【0152】次に、ポリプロピレン製の絶縁パッキング310とチタンクラッドのステンレススチール材の負極キャップ305をかぶせ、かしめてリチウム二次電池を作製した。

【0153】(実施例7)実施例6の活物質の調製段階において使用するリチウムコバルトニッケル酸化物70wt%と平均粒径 $1\mu\text{m}$ のニッケル30wt%を、図4、5に示す容器(容器の直径10cm)中に入れ、この容器の雰囲気が不活性雰囲気になるようにアルゴンガスでみたした。その後、図4、5に示す構造の装置を用い、15Gが加わるように室温で公転回転数520rpm、媒体(104、204)の材質にステンレスを用いてメカニカルグライディングを実施した。ここで、実施例6と同様の方法でメカニカルグライディングにより混合し、但し混合時間(メカニカルグライディング時間)を変化させ(0分～120分)、混合時間の異なる各材料について実施例1と同様にX線回折( $\text{Cu-K}\alpha$ )で分析した。評価結果を下記表1に示す。評価結果は、混合時間0分の時の値を100とし、混合時間0分の時の値に対する各混合時間での値で規格化した。

【0154】

【表1】

表 1

メカニカルグライディング 混合時間	混合時間0分に対する、各混合時間における、X線回折強度/半価幅
0分	100
30分	35
60分	15
90分	3
120分	— (* : 回折強度の出現なし)

【0155】表1より明らかなようにメカニカルグライディング混合時間が長くなると、X線回折強度が低下し、半価幅は増加する。そして最終的にはメカニカルグライディング120分目の様に回折強度が現れなくなり、結晶質から非晶質に変化することがわかった。各メカニカルグライディング混合時間で処理した正極活物質は非晶質化の度合いが異なるため、電池にした場合、充放電容量及び充放電カーブが異なってくると推定される。

【0156】(実施例8)実施例6の負極に代えて以下の手順で作製した負極を用いた。

【0157】実施例6で用いた平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の天然黒鉛95wt%と平均粒子径 $1\mu\text{m}$ の銅粉末5wt%を、遊星ボールミルの容器(容器の直径23cm)中に入れ、この容器の雰囲気が不活性雰囲気になるようにアルゴンガスでみたした。その後、75Gかかるように公転回転数400rpm、混合時間(メカニカルグライディング時間)2時間、直径12mmのステンレスのボールを用い、メカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング実施前後の材料を実施例1同様にX線回折により分析したところ、メカニカルグライディング実施前の材料に見られた炭素のピークは消失し、結晶質から非晶質に変化したことがわかった。X線回折ピークが消失した為、半価幅、結晶子サイズ共に求めることができなかった。

【0158】このメカニカルグライディング後の材料を負極活物質に用い、実施例6と同様にして負極を作製、この負極を用いること以外は実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0159】(実施例9)実施例6の正極に代えて以下の手順で作製した正極を用いた、他は実施例6と同様にして二次電池を作製した。

【0160】二酸化マンガンを硝酸リチウムを、1:1のモル比で混合した後、遊星ボールミルの容器(容器の直径23cm)中に入れた。この際、この容器の雰囲気は大気のままにした。その後、111Gかかるように公転回転数480rpm、直径10mmのジルコニアボールを用い、メカニカルグライディングを実施した。実施後の粉末材料の温度は約300℃を示しており、遠心力

によるエネルギーによって温度が上昇していることが観察された。

【0161】メカニカルグライディング実施後の材料を実施例1同様にX線回折により分析したところ、少しブロードなピークであったが、リチウム-マンガン酸化物に帰属されるX線プロファイルが得られた。すなわち、焼成工程を通さなくても室温でリチウム-マンガン酸化物を合成することができた。また、この際の結晶粒子径をScherrerの式を用いて算出したところ180Åであり、焼成法で作製したリチウム-マンガン酸化物の粒子径550Åと比べても非晶質化が進んでいることがわかった。また、半値幅は0.6であった。

【0162】このリチウム-マンガン酸化物を正極活物質に用い、アセチレンブラック5wt%を添加した後、これ以外は実施例6と同様にして正極を作製した。続いて、この正極を用いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0163】(実施例10)実施例6の正極に代えて以下の手順で作製した正極を用いた。

【0164】実施例6で作製した、平均粒子径 $12\mu\text{m}$ のリチウム-コバルトニッケル酸化物95wt%と、アセチレンブラック5wt%を、遊星ボールミルの容器(容器の直径23cm)中に入れ、この容器の雰囲気の不活性雰囲気になるようにアルゴンガスでみたした。その後、20Gかかるように公転回転数を200rpmに設定し、直径15mmのアルミナボールを用い、混合時間(メカニカルグライディング時間)3時間でメカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング実施前後の材料を実施例1同様にX線回折装置で分析したところ、メカニカルグライディング実施前はシャープなピークを有する六方晶に帰属するX線プロファイルを持っていたものが、例えば19°付近の(003)面のピークの半価幅が増大し、特に44°付近の(104)面のピークの半価幅は(003)面の場合以上に増大し、また、(003)/(104)のピーク比がメカニカルグライディングを実施した方が大きくなった。他のピークもブロードになっており結晶質から非晶質を含む結晶質に変化したことがわかった。この際の(104)面の半価幅は0.55であった。

【0165】このリチウム-コバルトニッケル酸化物を正極活物質に使い、実施例6と同様にして正極を作製した。以下、これらの正極を用いること以外は実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0166】(実施例11)実施例6の正極に代えて以下の手順で作製した正極を用いた。

【0167】まず二酸化マンガンと硝酸リチウムをモル比で1:1で混合後、800℃で10時間、大気雰囲気中の電気炉内で焼成してリチウムマンガン酸化物を得た。これをレーザー式粒度分布測定装置を用いて測定した平均粒子径は15μmであった。

【0168】次にこのリチウムマンガン酸化物90wt%と、平均粒子径2μmのアルミニウム粉末10wt%を、遊星ボールミルの容器(容器の直径4cm)中に入れ、この容器の雰囲気が不活性雰囲気になるようにアルゴンガスで満たした。その後、10Gかかるように駆動モータの回転数を2600rpmに設定し、直径15mmのステンレスボールを用い、混合時間(メカニカルグライディング時間)2時間メカニカルグライディングを実施した。

【0169】メカニカルグライディング実施前後の材料を実施例1同様にX線回折により分析したところ、メカニカルグライディング実施前はシャープなピークを有する六方晶に帰属するX線プロファイルを持っていたものが、例えば19°付近の(111)面のピークの半価幅が増大し、特に44°付近の(400)面のピークの半価幅が(111)面の場合以上に増大し、また、(400)/(111)のピーク比がメカニカルグライディングを実施した方が大きくなった。半価幅の大きさは0.5であった。他のピークもブロードになっており結晶質から非晶質化が進んだことがわかった。また、Scherrerの式を用いて算出した結晶粒子径は190Åで、メカニカルグライディング実施前の460Åに比べて非晶質化が進んでいることがわかった。

【0170】このリチウム-コバルトニッケル酸化物を正極活物質に使い、実施例6と同様にして正極を作製した。続いて、これらの正極を用いること以外は実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0171】(実施例12)実施例6の負極に代えて以下の手順で作製した負極を用いた。

【0172】実施例6で用いた、平均粒子径5μmの天然黒鉛と、平均粒子径3μmのチタニウム粉末3wt%を、図4、5に示す構成の装置に入れ、この容器の雰囲気が不活性雰囲気になるようにアルゴンガスで満たした。その後、図4、5に示す装置を用い、30Gかかるように室温で公転回転数730rpm、混合時間(メカニカルグライディング時間)3時間で、媒体(104、204)の材質にステンレスを用いて、メカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング実施前後の材料を実施例1同様にX線回折により分析したと

ころ、メカニカルグライディング実施前に見られた炭素のピークは消失し、結晶質から非晶質に変化したことがわかった。X線回折ピークが消失した為、半価幅、結晶子サイズ共に求めることができなかった。

【0173】このカーボン材を負極活物質に使い、実施例6と同様にして負極を作製した。続いて、この負極を用いること以外は実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0174】(実施例13)実施例6の負極に代えて以下の手順で作製した負極を用いた。

【0175】平均粒子径10μmの結晶性の錫粉末97wt%とケッチェンブラック3wt%を、遊星ボールミルの容器(容器の直径23cm)中に入れ、この容器の雰囲気が不活性雰囲気になるようにアルゴンガスで満たした。その後、20Gかかるように公転回転数を200rpmに設定し、直径15mmのステンレスボールを用い、混合時間(メカニカルグライディング)2時間でメカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング実施前後の材料を実施例1同様にX線回折により分析したところ、(200)面に相当するピークが減少し、半価幅は0.49で、また、結晶子サイズは250Åであった。

【0176】その後、メカニカルグライディング後の材料を用いこれ以外は実施例6と同様にして負極を作製した。続いて、この負極を用いること以外は実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0177】(実施例14)実施例6の負極に代えて以下の手順で作製した負極を用いた。

【0178】平均粒子径5μmの結晶性の珪素粉末90wt%とアセチレンブラック5wt%、平均粒子径1μmの銅粉末5wt%を、遊星ボールミルの容器(容器の直径23cm)中に入れ、この容器の雰囲気が不活性雰囲気になるようにアルゴンガスで満たした。その後、45Gかかるように公転回転数を300rpmに設定し、直径10mmのステンレスボールを用い、混合時間(メカニカルグライディング時間)2時間でメカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング前後の材料を実施例1同様にX線回折により分析したところ、ケイ素のピークは消失し、非晶質化したことがわかった。ここで、X線回折ピークが消失した為、半価幅、結晶子サイズ共に求めることができなかった。

【0179】その後、メカニカルグライディング後の材料を用いこれ以外は実施例6と同様にして負極を作製した。続いて、この負極を用いること以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0180】(実施例15)実施例6の正極に代えて以下の手順で作製した正極を用いた。

【0181】実施例6で作製した、平均粒子径12μmのリチウム-コバルトニッケル酸化物のみを、遊星ボールミルの容器(容器の直径23cm)中に入れ、この容器

の雰囲気が不活性雰囲気になるようにアルゴンガスでみたした。その後、45 Gかかるように公転回転数を300 rpmに設定し、直径10 mmのステンレスボールを用い、混合時間(メカニカルグライディング時間)4時間でメカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング実施前後の材料について実施例1と同様にX線回折により分析したところ、メカニカルグライディング実施前はシャープなピークを有する六方晶に帰属するX線プロファイルを持っていたものが、例えば19°付近の(003)面のピークの半価幅が増大し、特に44°付近の(104)面のピークの半価幅が(003)面の場合以上に増大し、また、(003)/(104)のピーク比がメカニカルグライディングを実施した方が大きくなった。(104)面の半価幅は0.57で、結晶子サイズは180 Åであった。他のピークもブロードになっており結晶質から非晶質化したことがわかった。

【0182】こうして得られたリチウム-コバルトニッケル酸化物を正極活物質に用い、アセチレンブラック5 wt%を添加した後、これ以外は実施例6と同様にして正極を作製した。続いてこの正極を用いること以外は実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0183】(実施例16)実施例6の負極に代えて以下の手順で作製した負極を用いた。

【0184】実施例6で用いた平均粒子径5 μmの天然黒鉛のみを、遊星ボールミルの容器(容器の直径23 cm)中に入れ、この容器の雰囲気の不活性雰囲気になるようにアルゴンガスでみたした。その後、111 Gかかるように公転回転数480 rpm、直径10 mmのジルコニアボールを用い、混合時間(メカニカルグライディング時間)3時間でメカニカルグライディングを実施した。メカニカルグライディング実施前後の材料について実施例1と同様にX線回折により分析したところ、メカニカルグライディング実施前に見られた炭素のピークは実施後の材料で消失し、結晶質から非晶質に変化したことがわかった。

【0185】このカーボンを負極活物質に用い、実施例6と同様にして負極を作製した。続いて、正極については実施例6で調製したリチウム-コバルトニッケル酸化物と、アセチレンブラック及びポリフッ化ビリニデンを用いた他は実施例6と同様にして作製した正極を用いた。続いて、この負極と正極を用いること以外は実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0186】(実施例17)実施例6で作製した平均粒子径12 μmのリチウム-コバルトニッケル酸化物90 wt%と平均粒子径1 μmのアルミニウム5 wt%及びアセチレンブラック5 wt%を遊星ボールミルの容器(容器の直径23 cm)中に入れ、この容器の雰囲気の不活性雰囲気になるようにアルゴンガスでみたした。その後、回転数0から600 rpm、混合時間(メカニカルグライディング時間)0から5時間、ボールの材質(ス

テンレススチール、ジルコニアボール、アルミナボール)や球径(5~15 μm)等、遊星ボールミルの条件を変えてメカニカルグライディングした。メカニカルグライディング実施前後の材料について実施例1と同様にX線回折により分析しその結晶性を評価し、各々の材料の半価幅((003)面)と結晶子サイズを求めた。

【0187】更にメカニカルグライディング実施後の材料を用いて正極に用いること以外は実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0188】(比較例1)本例では、実施例6で調製した平均粒子径12 μmの結晶性のリチウム-コバルトニッケル酸化物90 wt%、平均粒子径2 μmのアルミニウム5 wt%、アセチレンブラック5 wt%を混合したものに對して(これを95 wt%として)ポリフッ化ビリニデン粉5 wt%を加え、N-メチルピロリドン中に添加混合してペーストを得た。このペーストを、アルミニウム箔上に塗布乾燥した後、150°Cで減圧乾燥して正極を作製した。この正極を用いることを除いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0189】(比較例2)本例では、実施例6で調製した平均粒子径12 μmの結晶性のリチウム-コバルトニッケル酸化物95 wt%、アセチレンブラック5 wt%を混合したものに對して(これを95 wt%として)、ポリフッ化ビリニデン粉5 wt%を加え、N-メチルピロリドン中に添加混合してペーストを得た。このペーストを、アルミニウム箔上に塗布乾燥した後、150°Cで減圧乾燥して正極を作製した。この正極を用いることを除いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0190】(比較例3)本例では、実施例4の正極の調製で用いた二酸化マンガんと硝酸リチウムを、1:1のモル比で混合した後、大気中で焼成、粉碎した材料95 wt%に、アセチレンブラック5 wt%を加え、これに對して(これを95 wt%として)ポリフッ化ビリニデン5 wt%を加えて、N-メチルピロリドン中に添加混合してペーストを調製し、このペーストを、アルミニウム箔上に塗布乾燥した後、150°Cで減圧乾燥して正極を作製した。この正極を用いることを除いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0191】(比較例4)本例では、平均粒子径15 μmの結晶性のリチウム-マンガニ酸化物90 wt%と平均粒子径2 μmのアルミニウム10 wt%を混合しこれに對して(これを95 wt%として)ポリフッ化ビリニデン5 wt%を加えて、N-メチルピロリドン中に添加混合してペーストを調製し、このペーストを、アルミニウム箔上に塗布乾燥した後、150°Cで減圧乾燥して正極を作製した。この正極を用いることを除いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0192】(比較例5)本例では、実施例6の負極の調製で用いた平均粒子径5 μmの結晶性の天然黒鉛95 wt%と、平均粒子径1 μmの銅5 wt%を混合したもの

に対して（これを9.5wt%として）、ポリフッ化ビニリデン5wt%を加えN-メチルピロリドン中に添加混合してペーストを調製し、このペーストを、アルミニウム箔上に塗布乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極を作製した。この負極を用いることを除いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0193】（比較例6）本例では、実施例6の負極の調製で用いた平均粒子径5 $\mu$ mの結晶性の天然黒鉛9.7wt%と、平均粒子径3 $\mu$ mのチタニウム3wt%を混合したものに対して（これを9.5wt%として）、ポリフッ化ビニリデン5wt%を加えてN-メチルピロリドン中に添加混合しペーストを調製し、実施例6と同様にして負極を作製した。この負極を用いることを除いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0194】（比較例7）本例では、実施例13の負極の調製で用いた平均粒子径10 $\mu$ mの結晶性の錫粉末9.7wt%とケッチェンブラック3wt%を混合したものに対して（これを9.5wt%として）、ポリフッ化ビニリデン5wt%を加えてN-メチルピロリドン中に添加混合してペーストを調製し、このペーストを用いて、実施例6と同様にして負極を作製した。この負極を用いることを除いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0195】（比較例8）本例では、実施例14で用いた平均粒子径5 $\mu$ mの結晶性の珪素粉末9.0wt%とアセチレンブラック5wt%、平均粒子径1 $\mu$ mの銅粉末5wt%を混合したものに対して、ポリフッ化ビニリデン5wt%を加えてN-メチルピロリドンと共にペーストを調製し、このペーストを用いて実施例6と同様にして負極を作製した。この負極を用いることを除いて実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0196】（比較例9）実施例6で用いた平均粒子径5 $\mu$ mの天然黒鉛に対して（これを9.5wt%として）、ポリフッ化ビニリデン粉5wt%を加え、N-メチルピロリドン中に添加、混合してペーストを得た。このペーストを銅箔上に塗布乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極を作製した。この負極を用いた以外、実施例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0197】上述したように得られたリチウム二次電池（実施例6、8～16、17）の性能評価を行った。性能評価は、充放電サイクル試験において得られる、電池の放電容量と、サイクル寿命、1サイクル目の不可逆容量について行った。

【0198】サイクル試験の条件は、正極活物質から計算される電気容量を基準として、1C（容量/時間の1倍の電流）の充放電と、30分の休憩時間からなるサイクルを1サイクルとした。電池の充放電試験は、北斗電工製HJ-106Mを使用した。なお、充放電試験は、充電より開始し、電池容量は3サイクル目の放電量とし、サイクル寿命は電池容量の60%を下回ったサイクル回数とした。充電のカットオフ電圧を4.5V、放電のカットオフ電圧を2.5Vに設定した。1サイクル目の不可逆容量は、1サイクル終了時における充電量100%に対して放電できなかった容量とした。

【0199】表2は、各比較例に対する実施例6、8、10、11、15で作製したリチウム二次電池の性能評価についてまとめたものである。ただし、サイクル寿命と放電容量に関する評価結果は、実施例の値を、対象となる比較例の値を1.0として規格化して記載した。

【0200】

【表2】

表 2

	放電容量	サイクル寿命	1サイクル目の不可逆容量
実施例6/比較例1	1.21	2.3	0.8
実施例8/比較例1	1.32	2.5	0.7
実施例10/比較例2	1.19	2.1	0.55
実施例11/比較例4	1.11	1.7	0.6
実施例15/比較例2	1.16	1.5	0.9

【0201】上記表2の結果より、結晶質の材料をメカニカルグライディングを実施して非晶質化した材料を正極活物質として用いた二次電池では、メカニカルグライディングを行わない活物質（結晶質）に対して放電容量で11から32%向上し、サイクル寿命も50から150%向上させることができた。

【0202】また、ニッケル系の正極活物質はコバルトやマンガン等の正極活物質に比べて、1サイクル目の不

可逆容量（充電量100%に対して放電できなかった容量）が大きく、2サイクル目以降の正極と負極の容量比のバランスが崩れ、充放電容量が小さくなったり、またサイクル寿命が短くなる原因の一つであった。しかし、メカニカルグライディングを行い非晶質化した正極活物質を用いることで不可逆容量を10から45%低減することができた。この結果、サイクル寿命が向上し、放電容量も大きな電池を得ることができた。

【0203】表3には、実施例9でメカニカルグライディング法で合成したリチウム-マンガン酸化物を正極に用いて作製したリチウム二次電池の特性を、焼成法を用いて作製した比較例3のリチウム二次電池に対して規格化して示した。

【0204】

【表3】

表 3

	放電容量	サイクル寿命	1サイクル目の不可逆容量
実施例9/比較例3	1.16	1.4	0.8

【0205】表3より明らかなように、メカニカルグライディングを行った実施例4の結果は従来の焼成法に比べて、放電容量で16%、サイクル寿命で40%向上させることができた。また、1サイクル目の不可逆容量も20%低減することができ、比較例の焼成法に比べて優れた結果が得られた。メカニカルグライディングを行うことによって、高温でしかも長時間かけて焼成しなればならなかった正極活物質の合成を室温で行うことがで

きるようになることがわかった。

【0206】表4には負極活物質に対してメカニカルグライディング処理で作製した負極を用いたリチウム二次電池の性能評価についてまとめたものである。放電容量及びサイクル寿命については未処理の比較例の結果に対して規格化した。

【0207】

【表4】

表 4

	放電容量	サイクル寿命
実施例8/比較例5	1.2	1.5
実施例12/比較例6	1.1	1.3
実施例13/比較例7	1.3	1.8
実施例14/比較例8	1.2	1.7
実施例16/比較例9	1.15	1.4

【0208】表4より、負極活物質に対してもメカニカルグライディングを実施することによって、未処理の比較例に対して放電容量で10から30%向上でき、またサイクル寿命を30から80%向上でき、性能改善に効果があることがわかった。

【0209】また、図12に、実施例17における、各二次電池の半価幅と電池放電容量の関係を示した（混合時間0の場合を1.0とする）。この結果より、半価幅が0.48度以上でほぼ一定になることがわかった。したがって活物質の半価幅としては0.48度以上が良いことがわかった。また、0.25から0.48の間でも結晶質の場合の半価幅0.17度の時に比べて放電容量が増加していることがわかり、メカニカルグライディング条件がマイルドであり非晶質が進んでいなくても、結晶質の活物質をそのまま用いるよりは放電容量の増加に効果があることがわかった。

【0210】更に図13に実施例17における、各二次電池の結晶子サイズと電池放電容量の関係を示した（混合時間0の場合を1.0とする）。この結果より、結晶子サイズが200Å以下で放電容量が一定になることがわかった。したがって、結晶子サイズの大きさとしては200Å以下が良いことがわかった。なお、結晶子サイ

ズが大きい場合でも上記図12の半価幅の結果と同様、結晶質の場合よりは放電容量が大きくなり、メカニカルグライディングの効果があることが分かった。

【0211】以上、本発明の二次電池を採用することによって、サイクル寿命が長く、かつ、高容量を有するリチウム二次電池を得られることがわかった。

【0212】なお、実施例で使用した正極活物質以外にも、これに限定されるものでなく、リチウム-コバルト酸化物、リチウム-バナジウム酸化物等、各種正極活物質も採用できる。負極活物質についても、実施例で使用したもの以外にも、これに限定されるものでなく、人造黒鉛等の炭素、アルミニウム等のリチウムと合金化する金属、リチウムと合金化しない金属、リチウムイオンをインターカーレート及びデインターカーレートできる化合物等、各種負極活物質も採用できる。

【0213】また、電解液に関しても、実施例6、8〜17まで1種類のものを使用したのが、本発明はこれに限定されるものでない。

【0214】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、少なくとも負極、正極、電解質から形成され、リチウムイオンの酸化還元反応を充放電に利用したリチウム二次

電池において、少なくとも非晶質相を含有し、X線回折角度 $2\theta$ に対する回折線強度を取ったX線回折チャートにおける $2\theta$ に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が $0.48^\circ$ 以上で、非晶質相を含有し、かつコバルト、ニッケル、マンガン、鉄から少なくとも選択される一種以上元素からなる化合物を活物質として用いた電極を用いることによって、放電容量が大きく、かつサイクル寿命が長いリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(c)：本発明の方法により出発物質の結晶質から非晶質に変化する過程を示す模式図である。

【図2】本発明の正極活物質を用いたリチウム二次電池の放電曲線の一例を示す線図である。

【図3】半価幅を説明するための図である。

【図4】メカニカルグライディングを行う為の装置の一例を模式的に示す図である。

【図5】メカニカルグライディングを行う為の装置の一例を模式的に示す図である。

【図6】単層式扁平形電池の断面図である。

【図7】スパイラル式円筒型電池の断面図である。

【図8】メカニカルグライディング条件を変えた場合に得られる活物質のX線回折プロファイルを示すチャート図である。

【図9】メカニカルグライディング条件を変えた場合に得られる活物質のX線回折プロファイルを示すチャート図である。

【図10】メカニカルグライディング条件を変えた場合に得られる活物質のX線回折プロファイルを示すチャート図である。

【図11】メカニカルグライディング条件を変えた場合

に得られる活物質のX線回折プロファイルを示すチャート図である。

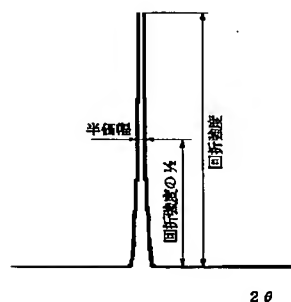
【図12】本発明の実施例における活物質の半価幅と放電容量の関係を示す線図である。

【図13】本発明の実施例における結晶子サイズと放電容量の関係を示す線図である。

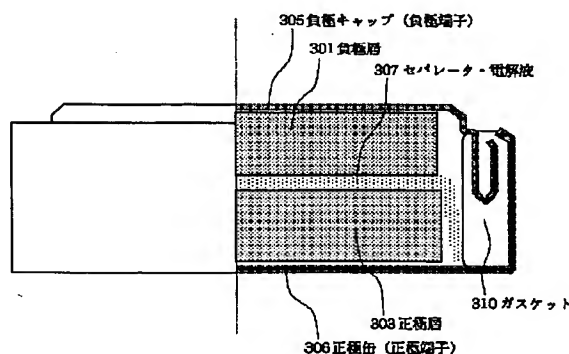
【符号の説明】

- 1 結晶格子原子
- 2 不規則な原子
- 101, 201 主軸
- 102, 202 密閉容器
- 103, 203 冷却ジャケット
- 104, 204 媒体(リング)
- 105 冷却水
- 106 各種ガス
- 107, 108 開閉バルブ
- 205 活物質(結晶質)
- 206 電気化学的に不活性となる材料
- 207 活物質と電気化学的に不活性な材料との複合体(非晶質を含有)
- 301, 401 負極活物質
- 303, 403 正極活物質
- 305, 405 負極キャップ(負極端子)
- 306, 406 正極缶(正極端子)
- 307, 407 電解液を保持したセパレータ
- 310, 410 絶縁パッキング
- 400 負極集電体
- 404 正極集電体
- 411 絶縁板
- 412 負極リード
- 413 正極リード
- 414 安全弁

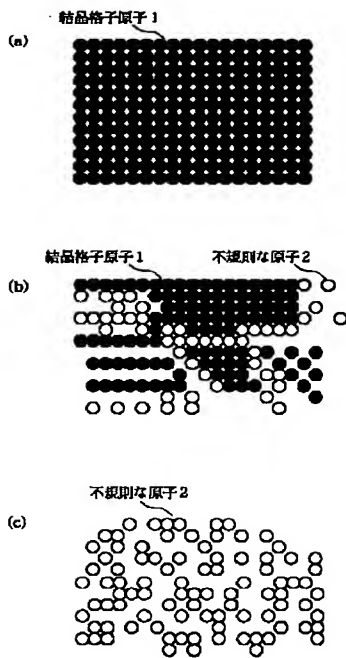
【図3】



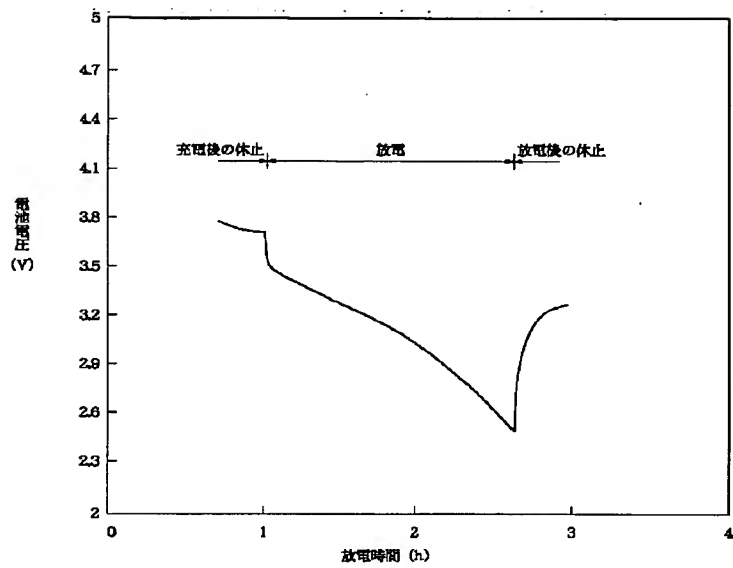
【図6】



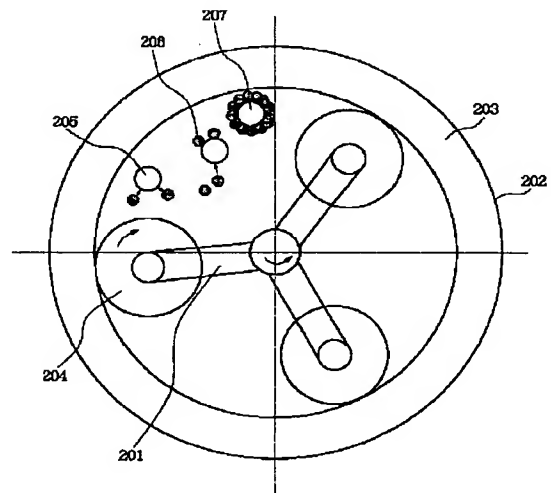
【図1】



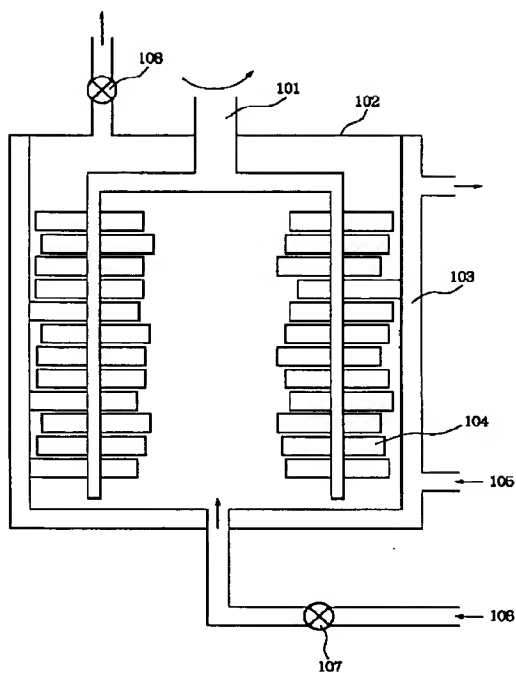
【図2】



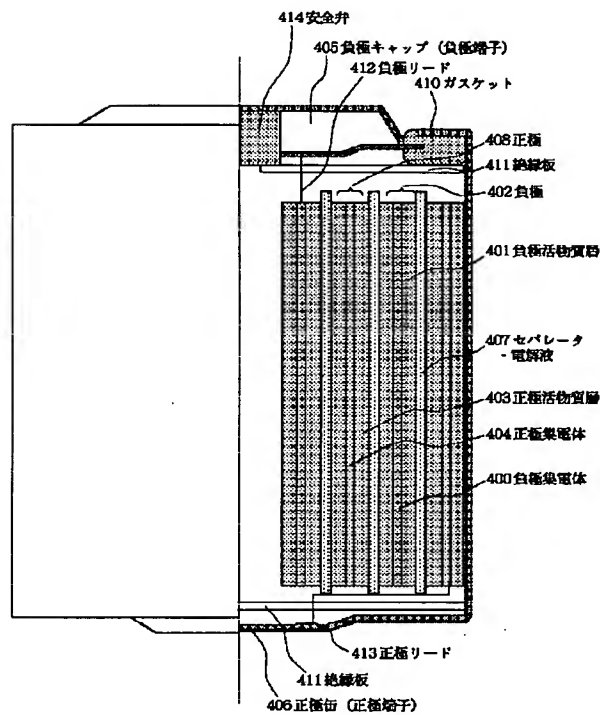
【図5】



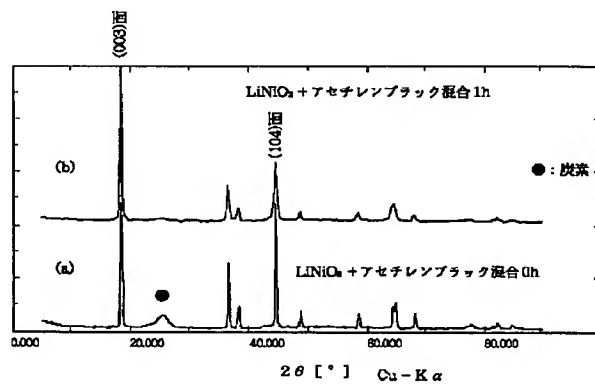
【図4】



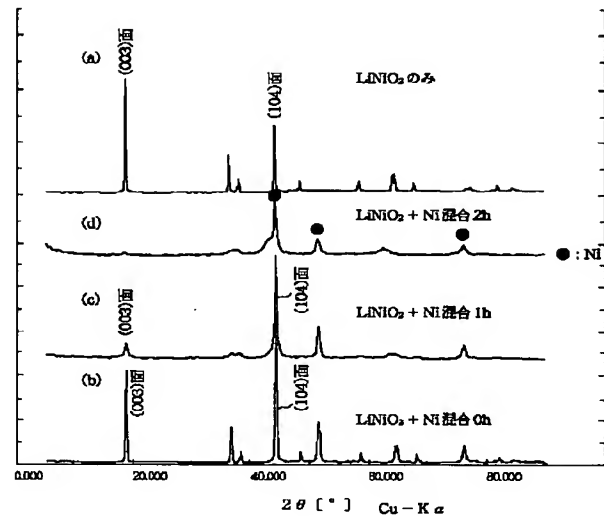
【図7】



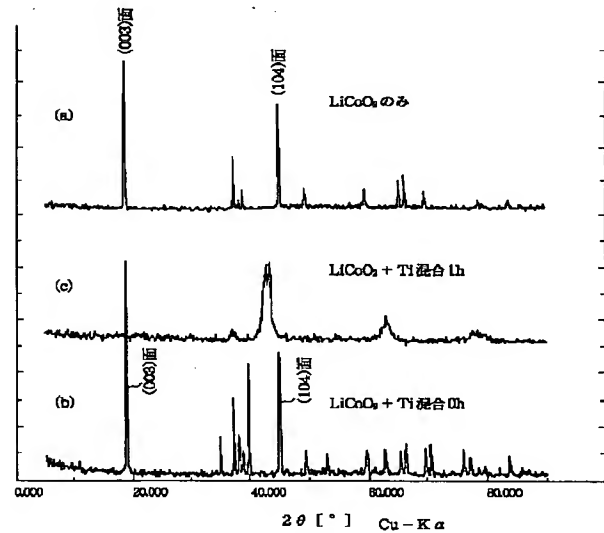
【図9】



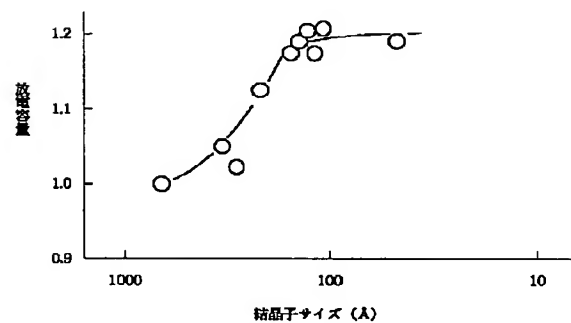
【図8】



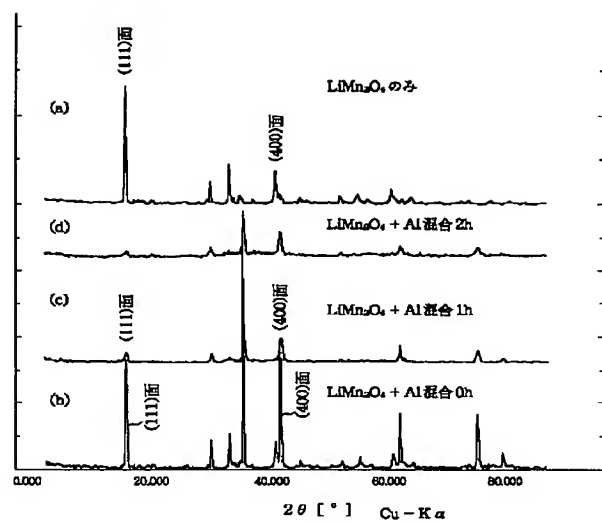
【図10】



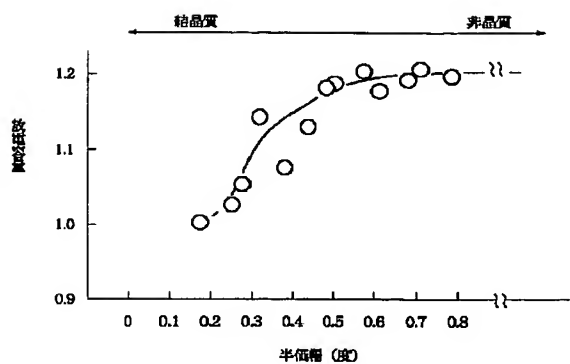
【図13】



【図11】



【図12】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**